

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO  
DE VIDROS DOPADOS COM  
QUANTUM DOTS DE PbTe**

**Autor : RAUL FERNANDO CUEVAS ROJAS**

**Orientador: Prof. Dr. Luiz C. Barbosa**

*Este exemplar corresponde à versão final da  
Tese de Doutorado defendida pelo aluno  
Raul Fernando Cuevas Rojas e aprovada pela  
Comissão Julgadora.*

*Campinas, 18 de Maio de 1999.*

*Luiz C. Barbosa*

**Este trabalho contou com o apoio financeiro da  
CNPq, FAPESP, PADCT, PRONEX e TELEBRAS**

UNIDADE	IFGW
N.º GRUPO:	1
V. Es.	5.23.15
TOMBO DC	37818
PRINC.	229/99
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PRECU	R\$ 11,00
DATA	08/06/99
N.º CPU	0400.23925-0

1170/IF

# **UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

## **FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE VIDROS DOPADOS COM QUANTUM DOTS DE PbTe**

**Por**

**Raul Fernando Cuevas Rojas  
Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP**

**Tese de Doutorado  
Apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin",  
Universidade Estadual de Campinas  
como requisito para obter o Título de  
Doutor em Ciências**

**Dezembro, 1998**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

**C894f**

**Cuevas Rojas, Raul Fernando**

**Fabricação e caracterização de vidros dopados com  
quantum dots de PbTe / Raul Fernando Cuevas Rojas. --  
Campinas, SP : [s.n.], 1998.**

**Orientador: Luiz C. Barbosa.**


**Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".**

- 1. Semicondutores - Dopagem. 2. Vidros óticos.  
3. Ótica não linear. I. Barbosa, Luiz Carlos.  
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de  
Física "Gleb Wataghin". III. Título.**


**Instituto de Física "Gleb Wataghin"  
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

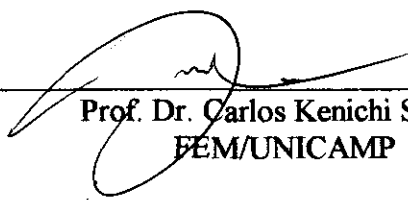
**MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ,  
RAUL FERNANDO CUEVAS ROJAS, RA 916166 APRESENTADA E APROVADA  
AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL  
DE CAMPINAS, EM 11 DE DEZEMBRO DE 1998.**

**COMISSÃO JULGADORA:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa  
(Orientador do Candidato) DEQ/IFGW/UNICAMP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Sérgio Gama  
DFA/IFGW/UNICAMP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar  
DEQ/IFGW/UNICAMP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Carlos Kenichi Suzuki  
FEM/UNICAMP

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves  
IQ/UNICAMP

## **BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa (IFGW/UNICAMP)

Prof. Dr. Sergio Gama (IFGW/UNICAMP)

Prof. Dr. Carlos Lenz Cesar (IFGW/UNICAMP)

Prof. Dr Carlos Suzuki (FEM/UNICAMP)

Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves (IQ/UNICAMP)

Prof. Dra Ana Maria de Paula (IF/FSF)

Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran (IQ/UNICAMP)

# DEDICATÓRIA

## ***A Maruja***

*Por la compañía, el cariño, la amistad y su inagotable generosidad.*

## ***A Paulo***

*Norte de todas nuestras ilusiones, esperanzas y realizaciones.*

## ***A Luana***

*Centro de un anhelo, siempre esperada, bienvenida*

## AGRADECIMIENTOS

Al Prof. Dr. Luiz C. Barbosa, por todo el apoyo que me brindo durante la ejecución de este trabajo, por su permanente voluntad de enseñar y su constante estímulo.

Al prof. Dr. Oswaldo L. Alves, por haberme brindado sus conocimientos, estímulo y la amistad.

Al Dr. Aldo Craievich quien posibilito las medidas SAXS y la discusión de los resultados experimentales.

A la Dra. Ana M. de Paula, por la ayuda e sugerencias ofrecidas en la discusión de los resultados durante la ejecución de este trabajo.

Al Dr. Miguel Yacaman, de la Universidad Autonoma de Mexico, por las medidas HRTEM.

Al Dr. Alain Isore, de la X- Tal Fibras Optica, quien facilito la realización de las medidas SEM.

A los Profesores y colegas con los que me relacione durante mi estadia en el IFGW, por sus enseñanzas, discusiones e estímulo.

A los Colegas: Walter, Monica, Nilson Alvaro e Ary, por la amistad y el tiempo que me dedicaron con las correcciones ortograficas durante la redacción de este trabajo.

A los Colegas: Augusto, Edgar, Monica, Silvietta, Hector, Wilfredo, Hector, Ciro, Max, Sebastian e Walter A., por la convivencia, la amistad y las muchas discusiones.

A Simone y el personal del "Lab. de Materiais Vítreos" que con su trabajo, apoyo y amistad contribuyeron a la realización de este trabajo.

A todos los amigos de "*Siempre*", por todo lo que me ofrecieron en los cortos 17 años de convivencia y busqueda comun, por su permanente estímulo, apoyo y amistad incondicional.



# SUMÁRIO

<b>Introdução</b>	<b>1</b>
-------------------	----------

## **Capítulo I**

I.1.	Introdução	8
I.2.	Estrutura Eletrônica do PbTe	8
I.3.	Estrutura Eletrônica em Quantum Dots (QD) - Modelos Teóricos	15
	I.3.1. Modelo da Aproximação da Massa Efetiva	15
	I.3.2. Modelo Tight-Binding	18
	I.3.3. Modelo da Função Envelope de Quatro Bandas	20
I.4.	Processos de Nucleação e Crescimento	26
	I.4.1. Nucleação	27
	I.4.2. Cinética de crescimento dos Quantum Dots	30
I.5.	Referências	35

## **Capítulo II**

II.1.	Introdução	37
II.2.	Método de Preparação	37
II.3.	Escolha e Função dos Compostos da Matriz Vítreas	39
II.4.	Concentração dos Dopantes na Matriz	41
II.5.	Otimização da Temperatura e do Tempo de Fusão da Matriz	41
II.6.	Fusão, Síntese e Controle das Amostras Para a Obtenção de Vidros Dopados com PbTe	43
II.7.	Tratamentos Térmicos e Desenvolvimentos dos Quantum Dots de PbTe	45
II.8.	Câmara de Alta Temperatura Para as Medidas de Espalhamento de Raios-X em Baixos Ângulos	47
II.9.	Técnicas de Caracterização	48
II.10.	Referências	50

## Capítulo III

III.1.	Introdução	51
III.2.	Medidas Térmicas	51
III.2.1	Medidas Termomecânicas (TMA)	52
III.2.2	Medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA)	54
III.3.	Medidas de Microscopia Eletrônica	58
III.3.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	58
III.3.2.	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)	63
III.4.	Medidas de Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS) Luz Síncrotron	64
III.5.	Espectroscopia de Absorção Linear	74
III.5.1	Determinação do Tamanho dos QD de PbTe	74
III.5.2	Determinação da Distribuição de Tamanho dos QD de PbTe	83
III.5.3	Absorção Óptica e Confinamento Quântico na Matriz BSZK	86
III.5.3.1	Espectro de Absorção dos QD de PbTe com Tratamento Térmico a 600 °C	86
III.5.3.2	Espectro de Absorção dos QD de PbTe com Tratamento Térmico a 620 °C	89
III.5.3.3	Espectro de Absorção dos QD de PbTe com Tratamento Térmico a 650 °C	91
III.5.3.4	Espectro de Absorção dos QD de PbTe com Tratamento Térmico a 670 °C	94
III.5.4	Absorção Óptica e Confinamento Quântico Matriz na BSZPN	97
III.5.4.1	Espectro de Absorção dos QD de PbTe com Tratamento Térmico a 510 °C	97
III.5.4.2	Espectro de Absorção dos QD de PbTe com Tratamento Térmico a 520 °C	100
III.5.4.3	Espectro de Absorção dos QD de PbTe com Tratamento Térmico a 535 °C	102
III.5.4.4	Espectro de Absorção dos QD de PbTe com Tratamento Térmico a 550 °C	105
III.5.5	Efeito da Atmosfera de fusão no Espectro de Absorção Óptica dos QD de PbTe na Matriz BSZPN	107
III.5.6	Absorção Óptica e Confinamento Quântico na Matriz Fosfato FPZK	109
III.6.	Estimativas do Coeficiente de Difusão e da Energia de Ativação	110
III.7.	Referências	116

## **Capítulo IV**

### **Conclusões**

IV.1. Preparação das Matrizes Vítreas	118
IV.2. Análise Térmica	118
IV.3. Microscopia Eletrônica	119
IV.4. Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo	119
IV.5. Espectroscopia de Absorção	119
IV.6. Sugestões Para Próximos Estudos	121

## Lista de Figuras

1	Guia de onda canal na forma X	4
2	Variação do índice de refração e do coeficiente de absorção no Material não linear	5
1.2.1.	Estrutura do tipo rocksalt características dos sais de chumbo	9
1.2.2.	Primeira zona de Brillouin para uma rede <i>fcc</i>	9
1.2.3	Estrutura de bandas para os sais de chumbo	12
1.2.4.	Superfície de Fermi para o PbTe	13
1.4.1.	Variação da energia livre em função do raio	28
1.4.2.	Concentração de equilíbrio em função do raio dos QD	29
1.4.3.	Variação da energia livre em função da mudança de estado	33
2.5.1.	Sistema de fusão	42
2.7.1.	Matriz BSZK (a) “as cast” (b) tratada a 670 °C	45
2.7.2.	Matriz BSZPN (a) “as cast” (b) tratada a 510 °C	46
2.8.1.	Câmara de alta temperatura para as experiências SAXS	47
3.2.1.	Termograma dilatométrico TMA da matriz BSZK	53
3.2.2.	Termograma dilatométrico TMA da matriz BSZPN	54
3.2.3.	Termograma DTA da matriz BSZK	55
3.2.4.	Termograma DTA da matriz BSZPN	56
3.3.1.	Espectro de energia dispersiva da matriz BSZK	60
3.3.2.	Espectro de energia dispersiva da matriz BSZPN	60
3.3.3.	Espectro de energia dispersiva da matriz PPZK	61
3.3.4.	Espectro de energia dispersiva da matriz TBZPC	61
3.3.5.	Micrografia SEM da matriz TBZPC (a) fase vítrea (b) fase do Te metálico	62
3.3.6.	Micrografia HRTEM de um quantum dots de PbTe. A barra corresponde a 12 Å	64
3.4.1.	Gráfico de Guinier da intensidade SAXS para o vidro dopado com PbTe, obtido durante o tratamento térmico “in situ” a 650 °C. O tempo de contagem para cada espectro foi de 300 s e as medidas foram realizadas cada 500 s.	67
3.4.2.	Intensidade de espalhamento da amostra tratada a 650 C “in situ” para diferentes períodos de tempo. (a)19 min. (b) 38 min. (c) 56 min. (d)78 min. (e) 98 min. (f) 119 min.	68
3.4.3.	Raio na aproximação de massa efetiva (a) raio médio $R_A$ e (c) raio de Guinier $R_G$ , em função do tempo	69
3.4.4.	Gráfico do quociente $I(0)/QR_G^3$ e da integral Q, em função do tempo.	71
3.4.5.	Gráfico de $\log[R(t)-R(0)]$ vs $\log(t)$	72

3.5.1.	Desvio da parabolicidade da banda para valores pequenos de $k$	75
3.5.2.	Energia de éxciton (a) modelo hiperbólico com aproximação “tight binding”(b) modelo da massa efetiva (c ) ( • ) pontos experimentais obtidos associando as medidas SAXS com as medidas de absorção	78
3.5.3.	Variação do gap da banda do éxciton com o inverso do tamanho dos quantum dots de PbTe na matriz BSZK com tratamento térmico a 600 °C	81
3.5.4.	Variação do gap da banda do éxciton com o inverso do tamanho dos quantum dots de PbTe na matriz BSZPN com tratamento térmico a 510 °C	82
3.5.5.	Ajuste gaussiano para a transição do primeiro estado excitado na amostra tratada a 510 °C durante 1200 min.	84
3.5.6.	Espectro de absorção dos QD de PbTe na matriz BSZK tratada isotermicamente a 600 °C em (a) as cast (b) 60 min (c) 120 min (d) 180 min (e) 300 min.	86
3.5.7.	Raio médio e dispersão de tamanho dos QD de PbTe na matriz BSZK tratada a 600 °C	87
3.5.8.	Espectro de absorção dos QD de PbTe na matriz BSZK tratada isotermicamente a 620 °C em (a) as cast (b) 30 min (c) 60 min (d) 120 min (e) 180 min (f) 300 min.	89
3.5.9.	Raio médio e dispersão de tamanho dos QD de PbTe na matriz BSZK tratada a 620 °C	90
3.5.10.	Espectro de absorção dos QD de PbTe na matriz BSZK tratada isotermicamente a 650 °C em (a) as cast (b) 5 min (c) 10 min (d) 30 min (e) 60 min (f) 120 min.	91
3.5.11.	Raio médio e dispersão de tamanho dos QD de PbTe na matriz BSZK tratada a 650 °C	92
3.5.12.	Espectro de absorção dos QD de PbTe na matriz BSZK tratada isotermicamente a 670 °C em (a) as cast (b) 10 min (c) 20 min (d) 30 min	94
3.5.13.	Raio médio e dispersão de tamanho dos QD de PbTe na matriz BSZK tratada a 670 °C	95
3.5.14.	Espectro de absorção dos QD de PbTe na matriz BSZPN tratada isotermicamente a 510 °C em (a) as cast (b) 10 hrs (c) 16 hrs (d) 20 hrs (e) 34 hrs (f) 43 hrs.	97
3.5.15.	Raio médio e dispersão de tamanho dos QD de PbTe na matriz BSZPN tratada a 510 °C	98

3.5.16.	Espectro de absorção dos QD de PbTe na matriz BSZPN tratada isotermicamente a 520 °C em (a) as cast (b) 60 min (c) 120 min (d) 190 min (e) 245 min (f) 300 min (g) 390 min.	100
3.5.17.	Raio médio e dispersão de tamanho dos QD de PbTe na matriz BSZPN tratada a 520 °C	101
3.5.18.	Espectro de absorção dos QD de PbTe na matriz BSZPN tratada isotermicamente a 535 °C em (a) as cast (b) 60 min (c) 105 min (d) 150 min (e) 200 min (f) 300 min.	102
3.5.19.	Raio médio e dispersão de tamanho dos QD de PbTe na matriz BSZPN tratada a 535 °C	103
3.5.20.	Espectro de absorção dos QD de PbTe na matriz BSZPN tratada isotermicamente a 550 °C em (a) as cast (b) 30 min (c) 45 min (d) 60 min (e) 120 min.	105
3.5.21.	Raio médio e dispersão de tamanho dos QD de PbTe na matriz BSZPN tratada a 550 °C	106
3.5.22.	Espectro de absorção dos QD de PbTe na matriz BSZPN com tratamento duplo: (1) Tratamento isotermico a 510 °C por 20 hrs (2) tratamento isotermico a 550 °C em (a) 120 min (b) 150 min (c) 180 min (d) 240 min (e) 300 min	107
3.5.23.	Espectro de Absorção dos QD de PbTe na matriz fosfato tratada isotermicamente a 450 °C em (a) 5 min (b) 10 min (d) 35 min	109
3.6.1.	Variação do raio médio dos QD de PbTe na matriz BSZK	111
3.6.2.	Variação do raio médio dos QD de PbTe na matriz BSZPN	113
3.6.3.	Gráfico de Arrhenius para QD de PbTe (a) na matriz BSZK (b) na matriz BSZPN	114

## Lista de Tabelas

1.2.1.	Pontos e linhas especiais da primeira zona de Brillouin nos sais de chumbo	10
1.2.2.	Massas efetivas e gap da banda para os sais de chumbo a 4 K	14
2.3.1.	Composição das matrizes estudadas	39
2.5.1.	Parâmetros da fusão das matrizes borossilicatos	43
3.2.1.	Tratamentos térmicos utilizados para o desenvolvimento dos quantum dots de PbTe na matriz BSZK	57
3.2.2.	Tratamentos térmicos utilizados para o desenvolvimento dos quantum dots de PbTe na matriz BSZPN	57
3.3.1.	Energia (eV) das linhas características que aparecem nos espectros de energia dispersiva para cada elemento	59
3.5.1.	Tamanho dos quantum dots de PbTe na matriz BSZK	79
3.5.2.	Tamanho dos quantum dots de PbTe na matriz BSZPN	80
3.5.3.	Parâmetros característicos dos quantum dots de PbTe na matriz BSZK com tratamento térmico a 600 °C	88
3.5.4.	Parâmetros característicos dos quantum dots de PbTe na matriz BSZK com tratamento térmico a 620 °C	90
3.5.5.	Parâmetros característicos dos quantum dots de PbTe na matriz BSZK com tratamento térmico a 650 °C	93
3.5.6.	Parâmetros característicos dos quantum dots de PbTe na matriz BSZK com tratamento térmico a 670 °C	96
3.5.7.	Parâmetros característicos dos quantum dots de PbTe na matriz BSZPN com tratamento térmico a 510 °C	98
3.5.8.	Parâmetros característicos dos quantum dots de PbTe na matriz BSZPN com tratamento térmico a 520 °C	102
3.5.9.	Parâmetros característicos dos quantum dots de PbTe na matriz BSZPN com tratamento térmico a 535 °C	104
3.5.10.	Parâmetros característicos dos quantum dots de PbTe na matriz BSZPN com tratamento térmico a 550 °C	106
3.6.1.	Valores do coeficiente de difusão na matriz BSZK	112
3.6.2.	Valores do coeficiente de difusão na matriz BSZPN	114

# SÍMBOLOS

$a_B$	Raio de Bohr.
$R$	Raio do quantum dot.
$\hbar$	Constante de Plank.
$m_e$	Massa efetiva do elétron.
$m_b$	Massa efetiva do buraco.
$E_g$	Energia do gap optico.
$Q$	Posições do ânion na estrutura rocksalt
$\varepsilon$	Constante dielétrica
$e$	Carga do elétron.
$\mu$	Massa reduzida do elétron e do buraco.
$H$	Hamiltoniano.
$V$	Energia potencial.
$c$	Velocidade da luz.
$p$	Operador de momento.
$k$	Vetor de onda.
$\sigma$	Matriz de Pauli.
$m_t$	Massa efetiva transversal.
$m_l$	Massa efetiva longitudinal.
$K$	Anisotropia das massas
$\Delta G$	Energia livre.
$g$	Potencial químico.
$R_c$	Raio crítico
$k_B$	Constante de Boltzman
$N(R)$	Concentração de equilíbrio nos quantum dots.
$N_m$	Concentração do equilíbrio na matriz.
$\Delta m$	Grau de super saturação.
$E_n$	Cluster de semiconductor que contem $n$ partículas.
$I_{n,t}$	Taxa de transferência líquida.
$Z_{n,t}$	Número de quantum dots.
$D$	Coefficiente de Difusão.
$\Delta E_a$	Energia de ativação.
$\gamma$	Energia superficial por unidade de área
$\Gamma$	Ponto gama da zona de Brillouin.
$L$	Ponto L da zona de Brillouin.
$R_G$	Raio de Guinier
$\eta$	Desvio padrão



## Resumo

Neste trabalho, fazemos a descrição e a análise do método utilizado na fabricação de vidros dopados com *quantum dots* de *PbTe* e das técnicas de caracterização que foram usadas para estudar as propriedades destes vidros. Foram preparadas matrizes vítreas borosilicato dopadas com 2 % de *PbTe*, matrizes fosfato e matrizes à base de óxido de telúrio dopadas com 5 e 10 % de *PbTe* respectivamente.

A caracterização foi realizada fazendo uso das técnicas de, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão de alta resolução (HRTEM), análise térmica diferencial (DTA), análise termomecânica (TMA). Espalhamento de raios-x em baixo ângulo (SAXS) e espectroscopia de absorção linear.

A aplicação desta técnicas nas matrizes borosilicatos permitiram, estabelecer os tratamentos térmicos adequados para o desenvolvimento dos *quantum dots* semicondutores com estreita distribuição de tamanho, o mecanismo de crescimento e o estudo dos efeitos de confinamento quântico.

Os resultados mostraram que aplicando tratamentos térmicos simples na matrizes borosilicato é possível desenvolver *quantum dots* de *PbTe* com dispersão de tamanho de até 8 %. O crescimento destes nanocristais é governado pelo mecanismo de difusão controlada e a energia de ativação que caracteriza este processo é de 474 kJ/mol para a matriz BSZK e 133 kJ/mol para a matriz BSZPN.

A análise das medidas SAXS e de espectroscopia de absorção mostraram que, o modelo da aproximação da massa efetiva não é válido para *quantum dots* de *PbTe* e que a física envolvida nos efeitos de confinamento quântico é muito mais complicada do que o modelo simples.

O espectro de absorção dos vidros dopados com *PbTe* mostraram, o típico “*blue shift*” que caracteriza os efeitos de confinamento quântico e a presença de picos bem resolvidos, indicativo da estreita distribuição de tamanho dos *quantum dots*.

De outro lado, neste estudo mostramos que, controlando o tamanho dos *quantum dots*, a borda de absorção pode ser deslocada na faixa de 1000 a 2000 nm e portanto, a possibilidade de obter *quantum dots* com *gap* óptico na região de 1300 e 1500 nm. Isto sugere que Vidros dopados com *quantum dots* de *PbTe* potencialmente possam ser usados para aplicações em comunicação óptica e dispositivos fotônicos.

## ABSTRACT

In this work, we make a description and analysis of the fabrication method's of the *PbTe* quantum dots (QD) doped glasses and characterization techniques used by study the properties of the doped glasses. We have prepared borosilicate glasses doped with 2% of *PbTe*, phosphate glasses and telluride glasses doped with 5 and 10 % of *PbTe* respectively.

The characterization was by Scanning Electron Microscopy (SEM), High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM), Differential Thermal Analysis (DTA), Thermal Mechanics Analysis (TMA), Scattering Angle Small X-Ray (SAXS) and Uv-Vis NIR Absorption Spectroscopy.

Our results shown that with simple thermal treatment in borosilicate matrixes is possible developed *PbTe* quantum dots with narrow size distributions and the mean mechanism of growth is controlled by diffusion.

In the borosilicate glasses the high size distribution for the quantum dots was 8 % and the activation energy in the BSZK matrix was 474 kJ/mol and 133 kJ/mol in the BSZPN matrix. With the SAXS and absorption spectroscopy measurements, we have shown that the effective mass approximation model's is not valid for *PbTe* quantum dots and the physics of quantum confinement is more complicate that box model. The absorption spectra of the doped glasses with *PbTe* shown the blue shift the absorption edges and wells resolved peaks.

We shown that controlling the size of quantum dots is possible shifted the absorption edge between 1000 and 2000 nm and therefore it is possible tuning the optic gap in the 1300 and 1500 nm region. These properties can be used for application in photonics devices.

# Introdução

Vidros dopados com *quantum dots* semicondutores são materiais muito atrativos devido às suas singulares propriedades originadas pelo confinamento quântico tridimensional e seu uso potencial para aplicações em fotônica como dispositivos ópticos[1].

*Quantum dots* são nanocristais de semicondutores menores do que o raio de Bohr  $a_B$  do semicondutor *bulk*, geralmente na escala de 10 a 100 Å. Por ser tão pequeno, elétrons e buracos, sofrem um forte confinamento quântico o qual muda completamente o *gap* óptico desses materiais.

Por outro lado estes materiais apresentam grandes não linearidades ópticas ressonantes, pois estas aumentam na razão[2] :

$$(a_B / R)^3$$

onde  $a_B$  é o raio de Bohr e  $R$  o raio do *quantum dot*. Embora trata-se de não linearidades ressonantes, o tempo de recuperação ocorre na escala de femto/picosegundos. Esta recuperação tão rápida para uma transição real, só é possível porque o confinamento quântico mantém elétrons e buracos juntos, aumentando enormemente a taxa de recombinação.

Os primeiros trabalhos com vidros dopados com *quantum dots*, datam de 1982, utilizando *CdSe*, *CdS* e *CdSSe*[3]. Inicialmente houve uma controvérsia em torno de se o deslocamento para o vermelho da borda de absorção era uma consequência do crescimento dos *quantum dots* com a correspondente diminuição do confinamento quântico ou o efeito da incorporação do *Se* na estequiometria da liga ternária *CdSSe*, diminuindo o *gap* da banda do bulk. Borelli et. al. [4] cresceu *quantum dots* de *CdSe* e mostrou que estes apresentavam o mesmo comportamento observado em *quantum dots* de *CdSSe*. Desde então, vários grupos trabalharam com diferentes técnicas de crescimento tais como[1]: suspensão de *quantum dots* em coloides, sol- gel, *RF magnetron sputtering* e *laser ablation*, e também com materiais diferentes tais como[1]: *GaAs*, *CuCl*, *CdTe* entre outros.

Nosso grupo desenvolveu trabalho pioneiro na fabricação de vidros dopados com *quantum dots* de *CdTe*, apontando para o fato de que o raio de Bohr do *CdTe* é bem maior do que o do *CdSe*. Os trabalhos iniciaram-se ao início de 1989 e o primeiro trabalho publicado apareceu em 1991[5], um ano depois que fora publicado o trabalho do grupo de Tucson sobre o mesmo assunto[1]. Desde essa época estamos desenvolvendo trabalhos com vidros dopados com *quantum dots*.

Os vidros dopados são fabricados, fundindo os compostos formadores da matriz vítrea junto com os precursores semicondutores. Quando se consegue fixar os íons que fazem parte do composto semicondutor na matriz vítrea um tratamento térmico posterior a temperaturas bem mais baixas do que a temperatura de fusão, permite o crescimento dos *quantum dots* através de um processo de nucleação e crescimento em uma solução sólida supersaturada. A cinética de crescimento determina o tamanho e a dispersão de tamanhos dos *quantum dots*, os quais, por sua vez, definem os valores do *gap* óptico e das não linearidades.

Inicialmente foi realizado um estudo da cinética de crescimento dos *quantum dots* que nos apontou a importância relativa dos vários parâmetros de crescimento como: temperatura, tempo e atmosfera da fusão, temperatura e tempo dos tratamentos térmicos, concentração dos elementos na matriz vítrea. Estudos deste tipo são fundamentais para entender a distribuição de tamanhos e melhorar o processo de fabricação dos *quantum dots*.

Em relação ao confinamento quântico de elétrons e buracos, se mostrou que a física envolvida era bem mais complicada do que o modelo simples de partícula em uma caixa e recalculamos os níveis de energia e regras de seleção usando um modelo ( $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ ) esférico [6].

Finalmente realizou-se medidas de espectroscopia resolvida no tempo de algumas famílias de vidros dopados com *CdTe*. Essas medidas mostraram que amostras com *traps* superficiais rasos se recuperam em tempos tão curtos quanto 360 fs, e que amostras sem esses *traps* se recuperam em tempos da ordem de 1 a 3 ps, dependendo do tamanho[1]. Esses dados nos permitiram interpretar que os elétrons são aprisionados nos *traps* de superfície na escala de tempo de centenas de femtossegundos enquanto demoram picossegundos para se recombinar.

Apesar dos estudos com os *quantum dots* de *CdTe* mostrarem, ser em princípio, um excelente material para dispositivos ópticos, o *gap* óptico dos mesmos, está na região de 600 nm, enquanto que as janelas ópticas para comunicações ocorrem no infravermelho em 1300 e 1500 nm

Por outro lado, um dado material será um bom candidato para a fabricação de dispositivos fotônicos se apresentar alta não linearidade óptica e tempo de resposta ultra-rápido e ainda operar na região das janelas ópticas para comunicações. É claro que os *quantum dots* de *CdTe* não preenchem esta última condição.

Nosso grupo demonstrou, até onde sabemos, pela primeira vez, que é possível obter *quantum dots* com *gap* óptico nas regiões de 1300 e 1500 nm [7]. Partindo do princípio de que o *gap* do *PbTe bulk* ocorre na região de 3600 nm concluímos que o confinamento quântico poderia trazer o *gap* óptico para a

região desejada. Desta forma fabricamos esses *quantum dots* de *PbTe* e mostramos que é possível controlar seu *gap* óptico em qualquer ponto entre 1000 e 2500 nm[7].

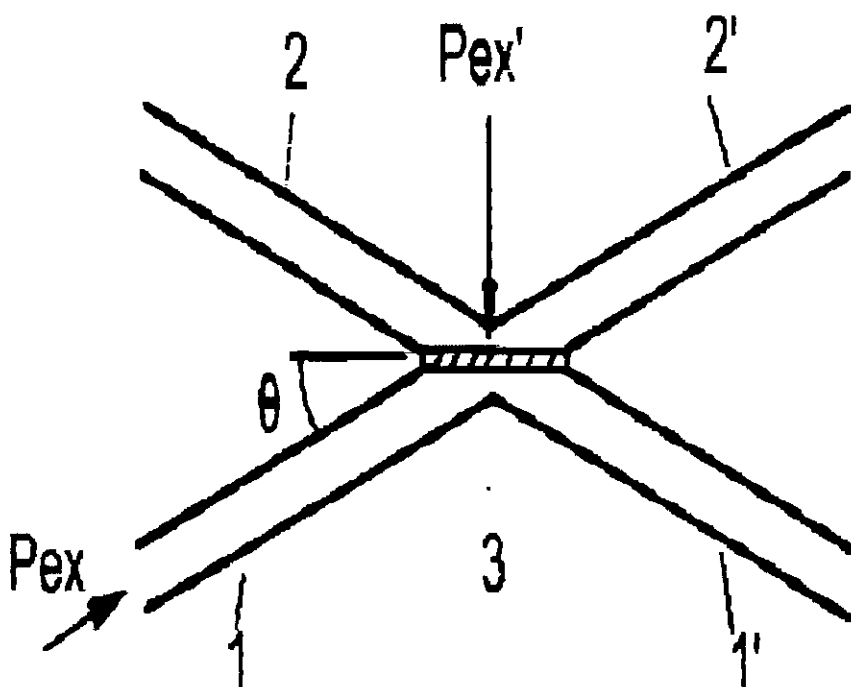
Por outro lado, embora o considerável interesse pelas propriedades dos *quantum dots* semicondutores em uma matriz vítrea, muito pouco destes estudos tem sido realizados sobre amostras que permitam acessar o regime de confinamento forte do éxciton, isto é, para o caso em que os *quantum dots* são bem menores que o raio de Bohr do éxciton no *bulk*.

Em geral, *quantum dots* dos sais de chumbo (*PbS*, *PbSe* e *PbTe*) são o mais apropriados para o estudo no limite do confinamento forte em comparação com os *quantum dots* semicondutores do sistema II-VI. Isto se deve ao fato de que os raios de Bohr do éxciton dos sais de chumbo são muito maiores do que o raio de Bohr do éxciton dos semicondutores do grupo II-VI. Em particular o éxciton do *PbTe* tem um raio de Bohr de 600 Å o qual é muito maior do que os 74 Å do raio de Bohr do *CdTe*. Portanto neste material podemos acessar com mais facilidade ao regime de confinamento forte do elétron e do buraco. Esperamos que neste regime as propriedades ópticas não lineares dos *quantum dots* de *PbTe* sejam significativamente aumentadas, de modo que este material possa ser um bom candidato para aplicações em dispositivos ópticos.

Vidros dopados com *quantum dots* de *PbTe* podem ser aplicados em comunicações ópticas na forma de chaves totalmente ópticas. Além disso, estes vidros oferecem a possibilidade de serem obtidos na forma de fibra óptica ou podem servir de base para guias de ondas planares.

A relevância de chaves totalmente ópticas se deve a que com elas é possível chavear e processar sinais de luz sem convertê-los na forma eletrônica e com isto aumentar as taxas de transmissão nas redes de comunicações por fibra óptica. Para se ter uma idéia de ordens de grandeza, suponha uma fibra óptica transportando informações na taxa de 100 Gbits/segundo. Nesse sistema o intervalo de tempo entre dois pulsos ópticos é de apenas 10 picossegundos ( $10 \times 10^{-12}$  s). Para o chaveamento óptico, um material deve sofrer uma alteração em suas propriedades devido a incidência de um pulso de luz (variação do índice de refração ou do coeficiente de absorção) e para operar na taxa de 100 Gbits/s, ele deve se recuperar em um tempo menor do que os 10 ps de intervalo entre um pulso e outro.

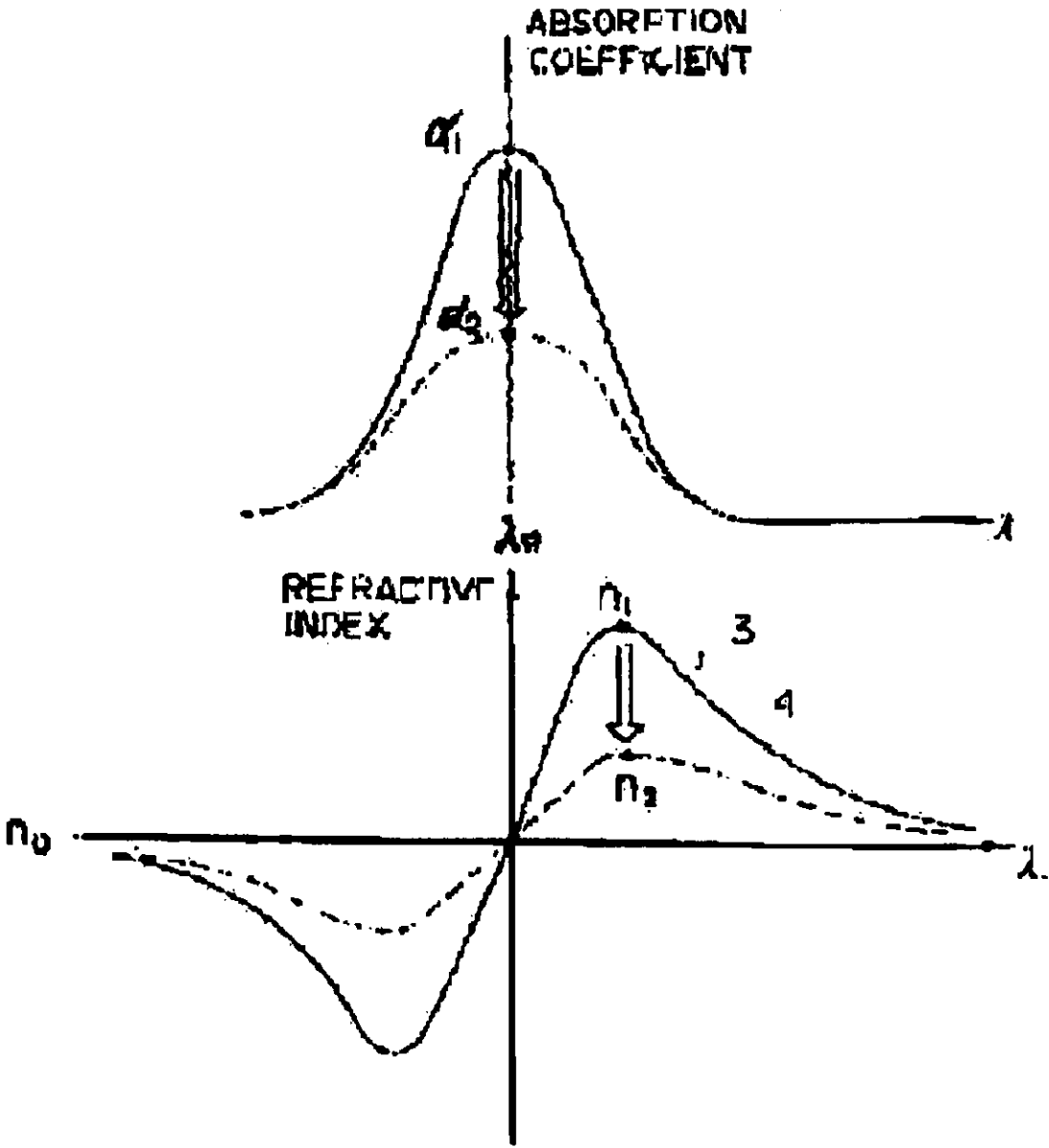
Para o caso de uma chave em forma de guia de onda canal a figura 1 mostra de forma esquemática uma chave totalmente óptica do tipo X. O sinal óptico entra pelos guias de onda 1 e 2, e sai pelos guias de onda 1' e 2'. No centro do dispositivo coloca-se um material opticamente não linear (P.e., vidro dopado com *quantum dots*).



**Fig. 1.** Guia de onda canal na forma X [8].

Então quando a luz interage com o material opticamente não linear, este apresentará um espectro de absorção baseado na ressonância de seus níveis de energia dos átomos ou moléculas. Como o coeficiente de absorção e o índice de refração estão relacionados pelas relações de Kramers-Kronig, quando a luz aplicada ao material não linear for fraca, este mostra a característica indicada pela linhas sólidas na figura 2. Mas quando o material com grande não linearidade é irradiado com uma luz de certa intensidade, sua absorção é saturada como indica a linha tracejada e, conseqüentemente, a dispersão característica do índice de refração também experimenta uma variação como indicado pela linha tracejada na figura 2. Isto é, o índice de refração decresce em comprimentos de onda maiores do que o comprimento de onda de ressonância  $\lambda_0$  do espectro de absorção e aumenta para comprimentos de onda menores do que este valor  $\lambda_0$ . O material não linear marcado como 3 na figura 1, que pode ser um vidro dopado com *quantum dot* de *PbTe* deve ser posicionado em um apropriado ângulo  $\theta$  com relação ao guia de onda 1, onde a luz é lançada a este material não linear através deste guia, como indica  $P_{ex}$ . Quando a luz incidente apresenta comprimento de onda maior do que  $\lambda_0$  o

índice de refração do material não linear diminui drasticamente e a luz incidente do guia de onda 1 é totalmente refletida e é chaveada ao guia 1', isto quer dizer, que o caminho óptico é chaveado pela radiação da luz. Neste instante, se o comprimento de onda da luz incidente  $P_{ex}$  ( $P'_{ex}$ ) for selecionada próxima do comprimento de onda  $\lambda_0$  a luz pode ser chaveada a menores intensidades. Mesmo se o comprimento de onda, algumas vezes, se desviar de  $\lambda_0$  o mesmo efeito seria observado pelo aumento da intensidade de luz.



**Fig. 2** Variação do índice de refração e do coeficiente de absorção no material não linear [8]

Se a luz incidente apresenta um comprimento de onda menor de que  $\lambda_0$ , o índice de refração do material não linear aumenta drasticamente e a luz incidente do guia de onda 1 é transmitida e é chaveada ao guia 2'. É um tipo de chave óptica seletiva em comprimentos de onda. Estas variações do índice de refração provocadas por um feixe óptico são a base dos dispositivos fotônicos.

Nos capítulos seguintes faremos uma descrição do método utilizado na fabricação dos vidros dopados com *quantum dots* de *PbTe* e analisaremos as propriedades deste material em função das técnicas de caracterização que foram usadas para caracterizar estes vidros. Para isto desenvolvemos o presente trabalho como segue:

No capítulo I apresentamos o resumo das propriedades mais relevantes do semicondutor *PbTe bulk*, mostramos os modelos teóricos aplicados à estrutura eletrônica dos *quantum dots* e também um resumo dos processos cinéticos envolvidos nos mecanismos de nucleação e crescimento dos *quantum dots* em uma matriz vítrea.

O capítulo II é dedicado ao método de preparação, critérios na escolha dos compostos da matriz vítrea, cuidados a levar em conta na fusão dos vidros, na concentração dos dopantes para as matrizes estudadas e também na escolha dos tratamentos térmicos apropriados para o desenvolvimento dos *quantum dots* com uma estreita distribuição de tamanhos. Neste capítulo também são apresentadas as técnicas de caracterização que foram usadas para estudar as propriedades dos *quantum dots* de *PbTe*.

No capítulo III apresentamos os resultados e discussões que surgiram da fabricação e caracterização das diferentes matrizes vítreas dopadas com *quantum dots* de *PbTe*. Os resultados são organizados por secções de acordo com a técnica de caracterização utilizada. A secção III.2 é dedicada ao estudo das propriedades térmicas. Na secção III.3 são discutidos os resultados da microscopia eletrônica. Na secção III.4 apresentamos os resultados das medidas de SAXS e na secção III.5 discutimos as propriedades ópticas dos *quantum dots* de estudadas com espectroscopia de absorção. No final deste capítulo, fazemos estimativas do coeficiente de difusão e da energia de ativação em matrizes borosilicatos e com base nestes resultados discutimos a influência da matriz sobre a formação e desenvolvimento dos *quantum dots* de *PbTe*.

Finalmente no capítulo IV apresentamos algumas conclusões deste estudo e sugestões para futuros trabalhos.



## Referências

- [1] L. C. Barbosa, V. C. S. Reynoso, A. M. de Paula, C. R. M. de Oliveira, O. L. Alves, A. F. Craievich, R. E. Morotti, C. H. Britto Cruz and C. L. Cesar; *J. Non. Cryst. Solids*; 219(1997)205.
- [2] L. Banyai, Y. Z. Hu, M. Lindberg and S. W. Koch; *Phys. Rev. B*, 38(1988)8142
- [3] A. I. Ekimov and A. A. Onushchenko; *Sov. Phys. Semicond.*; 16(1982)775.
- [4] N. F. Borreli, D. W. Hall, H. J. Holland and D. W. Smith; *J. Appl. Phys*; 61(1987)5399.
- [5] J. A. Medeiros Neto, L. C. Barbosa, C. L. Cesar, O. L. Alves and F. Galembeck; *Appl. Phys. Lett.*; 59(1991)2715.
- [6] C.R. M. de Oliveira, A. M. de Paula, F. O. Plentz Filho, J. A. Medeiros Neto, L. C. Barbosa, O. L. Alves, E. A. Menezes, J. M. M. Rios, H. L. Fragnito, C. H. B. Cruz and C. L. Cesar; *Appl. Phys. Lett.* 66(1995)439.
- [7] V.C.S. Reynoso, A. M. de Paula, R. F. Cuevas, J. A. Medeiros Neto, O. L. Alves, C. L. Cesar and L. C. Barbosa; *Electr. Lett.* 31(1995)1013.
- [8] K. Utaka, K. Sakai and M. Tanashi; US Patent 4,805,975

# Capítulo I

## I.1 Introdução

Nanocristais (ou *quantum dots*) semicondutores são muito estudados, como materiais com potencial uso para aplicações em fotônica, devido a que apresentam grandes não-linearidades ressonantes de terceira ordem, e também, como meio para explorar as transições entre o *bulk* e a molécula.

*Quantum dots* (QD) semicondutores são pequenos cristais do material semicondutor *bulk* com diâmetros entre 10 e 100 Å. QD com diâmetros menores ou comparáveis com o diâmetro de Bohr do éxciton do material *bulk*, usualmente são crescidos por técnicas de agregação, com as quais se pode obter estruturas aproximadamente esféricas.

A estrutura da rede destes materiais é muito similar a do semicondutor *bulk*, porém, são diferentes suas propriedades ópticas e eletrônicas.

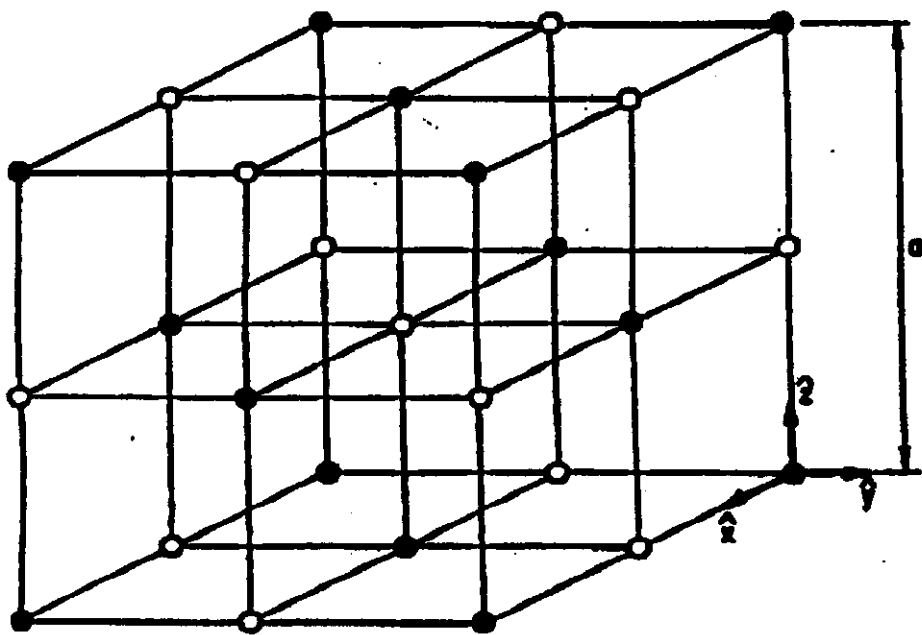
O cálculo das propriedades eletrônicas dos QD envolve muitas dificuldades devido ao fato que os nanocristais contém muitos átomos para usar a técnica padrão da química quântica *ab initio*, mas ao mesmo tempo, muito poucos átomos para permitir o uso total da periodicidade da rede para simplificar os cálculos.

Neste capítulo, resumimos as informações encontradas na literatura sobre as propriedades da estrutura eletrônica do *PbTe bulk*, os modelos teóricos usados para explicar a estrutura eletrônica dos QD e os processos de nucleação e crescimento que caracterizam o desenvolvimento de nanoestruturas semicondutoras em uma matriz vítrea.

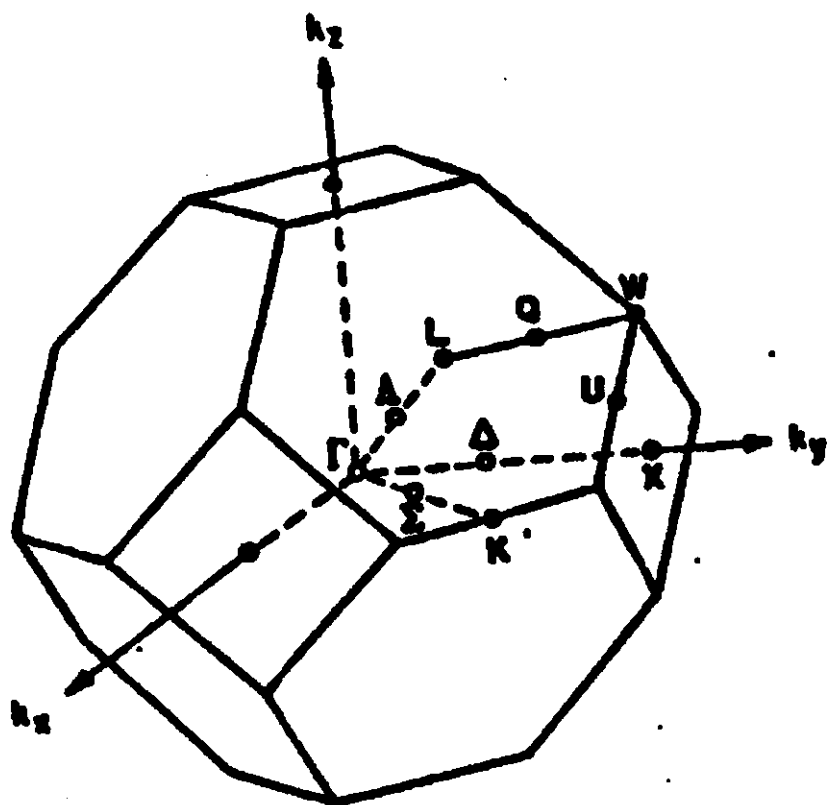
## I.2 Estrutura Eletrônica do PbTe

O semicondutor *PbTe* encontra-se dentro dos semicondutores comumente conhecidos como sais de chumbo (*PbS*, *PbSe* e *PbTe*) e forma parte dos semicondutores do grupo IV-VI. Os sais de chumbo são semicondutores polares de *gap* pequeno e baixa resistividade, contrário à maioria dos cristais polares que devido à alta resistividade dificultam as medidas das propriedades elétricas, estes semicondutores permitem medidas de efeito Hall, fenômenos de transporte, propriedades ópticas, mecanismos de dispersão, massas efetivas, etc., dificilmente realizáveis em outros cristais polares [1,2].

Os sais de chumbo cristalizam-se em uma estrutura do tipo *rocksalt* e a rede de Bravais que caracteriza esta estrutura é cúbica de face centrada (*fcc*) , com um átomo de chumbo no sítio (0,0,0) e um ânion em (*a*/2,0,0) semelhante à estrutura do *NaCl* como se ilustra na figura 1.2.1.



*Fig.1.2.1 Estrutura do tipo rocksalt características dos sais de chumbo [1]*



*Fig.1.2.2 Primeira Zona de Brillouin para uma rede fcc [1]*

O parâmetro de rede  $a$ , é medido como a distância entre dois átomos de chumbo ou dois ânions, de modo que há 4 unidades  $PbX$  ( $X$ : ânion) em cada unidade cubica de volume  $a^3$ . A primeira zona de Brillouin de uma rede  $fcc$  é um octaedro truncado, como se mostra na figura 1.2.2, onde estão assinalados os pontos e linhas de alta simetria que são ilustrados na tabela 1.2.1

Utilizando-se diferentes técnicas (onda plana aumentada, APW; método pseudopotencial empírico, EPM; onda plana ortogonalizada, OPW; aproximação à densidade local, LDA; etc.)[3,4,5], foram calculadas as estruturas de bandas e todas revelaram que os sais de chumbo apresentam propriedades estruturais e eletrônicas diferentes das dos compostos semicondutores do grupo II-VI e III-V.

Como elementos pesados formam parte dos sais de chumbo, no cálculo da estrutura de bandas destes materiais inclui-se correções relativísticas através do acoplamento spin-órbita. Os efeitos deste acoplamento são muito pronunciados na formação das bandas dos sais de chumbo diferentes dos semicondutores III-V onde o acoplamento spin-órbita não domina a estrutura de bandas.

**Tabela 1.2.1** Pontos e linhas especiais da primeira zona de Brillouin nos sais de chumbo [1]

<b>Ponto especial</b>	<b>Coordenadas</b>
$\Gamma$	(0,0,0)
$X$	$(2\pi/a)(1,0,0)$
$L$	$(2\pi/a)(1/2,1/2,1/2)$
$\Delta$	$(2\pi/a)(f,0,0)$
$\Lambda$	$(2\pi/a)(f/2,f/2,f/2)$
$\Sigma$	$(2\pi/a)(3/4,3/4,0)$
$K$	$(2\pi/a)(1,1/2,0)$
$Q$	$(2\pi/a)$ $(1/2,1/2[1+f],1/2[1-f])$
$U$	$(2\pi/a)(1,1/4,1/4)$

Algumas características gerais para os sais de chumbo são[1,6,7,8]:

- Apresentam uma estrutura de banda do tipo “vales múltiplos”. Os estados do máximo da banda de valência e do mínimo da banda de condução ocorrem no ponto  $L$  da zona de Brillouin, enquanto que o  $gap$  direto nos semicondutores II-VI ocorrem no ponto  $\Gamma$ .
- A ordem dos  $gaps$  da banda é anômala,  $E_g(PbS) > E_g(PbTe) > E_g(PbSe)$ . Nos semicondutores II-VI o  $gap$  da banda diminui monotonicamente com o número atômico do ânion.

c) Portadores livres na banda de condução ocupam as vacâncias dos calcogenetos (cada um com dois elétrons), enquanto que na banda de valência ocupam as vacâncias metálicas (cada uma com dois buracos). Os níveis de energia dessas vacâncias são profundos e por esta razão os sais de chumbo não apresentam o efeito *freeze-out* dos portadores.

As características que apresentam os sais de chumbo tem uma origem comum e podem ser explicadas levando em conta que no *Pb* a banda  $6s$  permanece abaixo do máximo da banda de valência enquanto que nos semicondutores II-VI e III-V a banda  $s$  do cátion não é ocupada.

A existência de um cátion com banda  $s$  ocupada conduz a uma intensa repulsão de níveis de energia entre os estados da banda de valência no ponto  $L$  da zona de Brillouin.

O cálculo da estrutura de bandas para os sais de chumbo ilustrado na figura 1.2.3, mostra a banda  $s$  do *Pb* dentro da banda de valência, o que não é observado nos semicondutores II-VI e III-V. Esta situação conduz a uma intensa repulsão de níveis no ponto  $L$  entre os dois estados  $L_{1v}$  com igual simetria, onde o nível inferior é predominantemente um estado  $s$  do *Pb* e o nível superior é um estado  $p$  do *Te*[6].

O máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão no ponto  $L$ . No primeiro caso, isto se deve ao fato que dos estados de alta simetria que podem atingir o máximo da banda de valência, somente o estado  $L_{1v}$  tem seu oposto dentro da banda de valência com a mesma simetria. Como estados com a mesma simetria repelem-se, o estados  $L_{1v}$  de maior energia será o máximo da banda de valência. No segundo caso, dos estados de alta simetria em  $L$ ,  $\Gamma$  e  $X$  que podem atingir o mínimo da banda de condução somente o estado  $L_{2'c}$  no ponto  $L$  é puxado para baixo pelos estados de condução altamente acoplados *higher-lying* (de igual simetria). Esta situação é fortemente acrescentada pelo acoplamento spin-órbita.

O acoplamento spin-órbita faz com que o estado  $L_6^-$  derivado do estado  $L_{2'c}$  seja puxado para baixo por outro estado  $L_6^-$  de igual simetria derivado do estado  $L_{3'c}$ . Deste modo o estado  $L_6^-$  torna-se o mínimo da banda de condução.

A anomalia nos *gaps* da banda pode ser explicada considerando que o enxofre apresenta o nível de energia do orbital  $p$  mais profundo dos três ânions calcogenetos; portanto, na ausência de um nível de repulsão, o máximo da banda de valência de qualquer composto dos sais de chumbo estará em um nível de energia mais profundo ainda. Um efeito oposto a este surge do fato que o *PbS* apresenta maior repulsão  $p-s$  entre as sais de chumbo, como resultado das proximidades entre as energias dos orbitais  $p$  do enxofre e as energias dos orbitais  $s$  do chumbo; e da “curta” energia de ligação *Pb-S*. Como consequência

deste efeito oposto a energia estendida (*spread*) do estado  $L_6^+$  no máximo da banda de valência é comprimida em relação à extensão das energias do orbital  $p$  do átomo livre.

Um balanceamento similar ocorre na banda de condução, onde o  $Te$  apresenta o orbital  $s$  com maior energia. A proximidade entre as energias dos estados  $L_{3c}$  e  $L_{2c}$  no  $PbTe$  também origina uma grande repulsão entre os estados de simetrias iguais  $L_6^-(L_{3c})$  e  $L_6^-(L_{2c})$  através do acoplamento spin-órbita puxando os estados  $L_6^-(L_{2c})$  para baixo. O efeito líquido deste balanceamento faz com que os sais de chumbo tenham *gap* similares com a ordem  $E_g(PbS) > E_g(PbTe) > E_g(PbSe)$ .

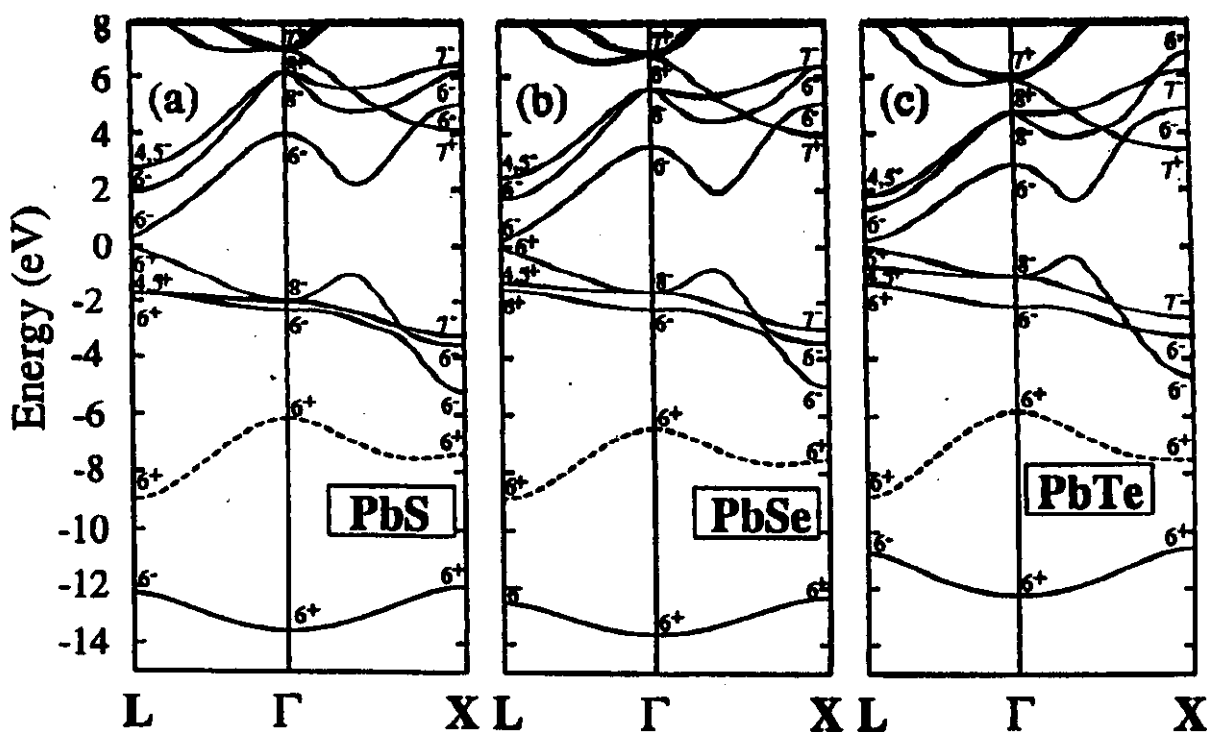


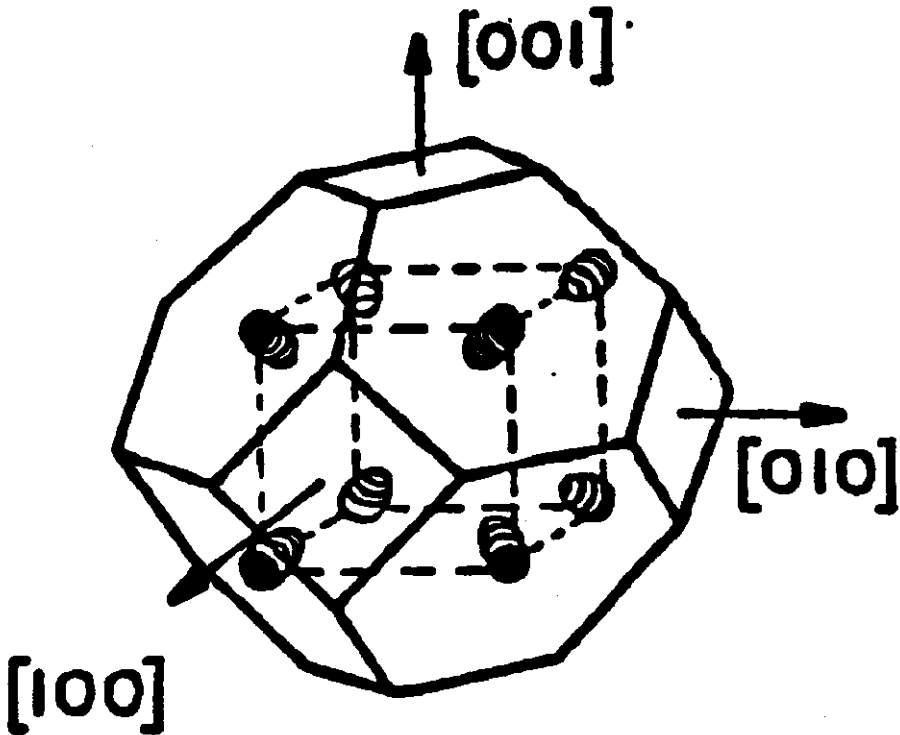
Fig. 1.2.3 Estrutura de bandas para os sais de chumbo[6]

Por outro lado, as superfícies de energia constante (superfícies de Fermi) nos sais de chumbo para elétrons e buracos são esferóides alongados (*prolate spheroids*), o eixo maior dos esferóides está na direção  $[111]$  e centrado no ponto  $L[1]$ . Na figura 1.2.4. ilustram-se as superfícies de energia constante para o  $PbTe$ .

A equação para estas superfícies de energia constante é:

$$E = \left( \frac{\hbar^2}{2} \right) \left[ \frac{k_1^2}{m_l} + \frac{k_2^2}{m_t} + \frac{k_3^2}{m_t} \right] \quad (1.2.1)$$

onde  $k_1$  é a componente do vetor de onda na direção  $[111]$   $k_2$  e  $k_3$  são as componentes do vetor de onda que são mutuamente ortogonais e estão em um plano perpendicular a  $k_1$ . As quantidades  $m_l$  e  $m_t$  são as massas efetivas longitudinais e transversais associadas com a superfície de energia constante.



*Fig. 1.2.4 Superfícies de Fermi para o PbTe [1]*

Para o caso do *PbTe* a anisotropia destas massas ( $K = m_l / m_t$ ) obtida nas proximidades das bordas da banda de valência e de condução é 14 e 10 respectivamente[8], diferentes de seus congêneres os quais apresentam uma pequena diferença entre estas massas. Isto revela que a energia depende mais notoriamente da anisotropia de massas no *PbTe* do que no *PbSe* e *PbS*, onde a massa longitudinal e transversal apresentam aproximadamente a mesma variação com a energia[1,8]. A superfície esferoidal (elipsóide) definida pela equação (1.2.1) é uma boa aproximação à superfície de Fermi dos sais de chumbo, mas só para baixas concentrações dos portadores (elétrons e buracos);

isto é, para vetores de onda próximos da borda da banda. Para vetores de onda maiores (altas concentrações) é necessário um modelo não elipsoidal[1].

O fato de que as superfícies de energias constantes sejam não elipsoidais para altas concentrações dos portadores implica que as bandas de energia sejam não-parabólicas. A não parabolicidade torna-se mais pronunciada quando os vetores de onda estão longe da borda da banda e consequentemente a energia não é mais uma função quadrática simples de  $k$  como ilustrado na equação (I.2.1).

Uma outra característica nos sais de chumbo é a maneira como as massas elipsoidais longitudinais e transversais variam sequencialmente[8]; isto é, a massa longitudinal diminui indo do  $PbTe$  ao  $PbS$ , na banda de valência ( $m_l = 0.31, 0.07$  e  $0.105$ ), enquanto que a massa transversal aumenta em uma extensão maior do que o aumento do  $gap$  óptico; isto é, na banda de valência, a massa transversal na borda da banda é  $m_t^* = 0.022, 0.034$  e  $0.075$  enquanto que opticamente determinou-se um  $gap$  de  $0.19, 0.16$  e  $0.28$  (em eV) para o  $PbTe$ ,  $PbSe$  e  $PbS$ , respectivamente.

Na tabela 1.2.2 ilustram-se alguns parâmetros da borda da banda para os sais de chumbo a 4 K.

**Tabela 1.2.2. massas efetivas e gap da banda para os sais de chumbo a 4 K [8]**

	$m_t^*(m_0)$	$K$	$m_l^*(m_0)$	$E_g$ (eV)
<b>PbTe</b>				
Condução	$0.024 \pm .003$	$10 \pm 1.5$	$0.24 \pm .05$	
Valência	$0.022 \pm .003$	$14 \pm 2$	$0.31 \pm .05$	0.19
<b>PbSe</b>				
Condução	$0.040 \pm .008$	$1.75 \pm .2$	$0.07 \pm .015$	
Valência	$0.034 \pm .007$	$2.0 \pm .2$	$0.068 \pm .015$	0.16
<b>PbS</b>				
Condução	$0.080 \pm .01$	$1.3 \pm .1$	$0.105 \pm .015$	
Valência	$0.075 \pm .01$	$1.4 \pm .1$	$0.105 \pm .015$	0.28

Em resumo, os principais resultados que foram utilizados para a interpretação da estrutura de bandas nos sais de chumbo são[8]:

a) Uma tendência similar nos parâmetros observados entre a banda de valência e a banda de condução.

b) Nas duas bandas destes semicondutores as superfícies de energia constante são esferóides alongados ("*prolate ellipsoids*") localizados no ponto  $L$  com anisotropias de massa que apresentam uma dependência da concentração do portador. A anisotropia da massa diminui em aproximadamente uma ordem de grandeza indo do  $PbTe$  ao  $PbS$ .



c) Os *gaps* obtidos levando em conta os efeitos não parabólicos estão em razoável concordância com os *gaps* determinados opticamente.

d) Indo do *PbTe* ao *PbS* a massa longitudinal diminui e a massa transversal aumenta, sendo o aumento na massa transversal muito maior do que o aumento no *gap* intrínseco.

Sobre as bases destas informações realizaram-se muitos esforços para explicar as propriedades eletrônicas dos QD supondo que elétrons e buracos são confinados devido às dimensões reduzidas destes sistemas. Embora estes materiais apresentem uma estrutura cristalina similar à do semicondutor *bulk*, suas propriedades ópticas e eletrônicas são diferentes e dependem significativamente do tamanho do QD. A seguir fazemos um resumo dos modelos aplicados para o estudo da estrutura eletrônica dos QD do grupo IV-VI.

### **I.3. Estrutura Eletrônica em Quantum Dots (QD) - Modelos Teóricos**

#### **I.3.1 Modelo da Aproximação da Massa Efetiva**

Os níveis de energia e as funções de onda dos portadores confinados quânticamente dentro de um QD podem ser calculados em primeira aproximação utilizando o modelo da aproximação da massa efetiva.

Os primeiros esforços em explicar o deslocamento para o azul do espectro de absorção de nanocristais semicondutores foram realizados por Efros e Efros[9]. Neste modelo supõe-se que os nanocristais sejam esféricos com barreiras de potencial infinitas na superfície. Supõe-se também que as bandas de valência e de condução são parabólicas da forma

$$\hbar^2 k^2 / 2m^*$$

em torno de  $k = 0$ , onde  $m^*$  representa a massa efetiva correspondente. A massa efetiva associada com a banda é inversamente proporcional à curvatura da banda de energia em seus extremos. O tamanho finito dos QD condiciona a que somente determinados valores de  $k$  inversamente proporcionais ao raio dos QD sejam permitidos. Isto proporciona uma simples explicação do efeito de tamanho sobre o *gap* da banda. Formalmente, o hamiltoniano que governa este processo é expresso pela relação :

$$H = -\frac{\hbar^2 \nabla_e^2}{2m_e} - \frac{\hbar^2 \nabla_b^2}{2m_b} + V(r_e) + V(r_b) - \frac{e^2}{\varepsilon |r_e - r_b|} \quad (\text{I.3.1})$$

onde os subíndices  $e$  e  $b$  se referem às coordenadas do elétron e do buraco; respectivamente e  $V(r_i)$  representa o potencial experimentado pelo elétron ou pelo buraco localizado,  $m_i$  representa a massa efetiva do elétron ou do buraco,  $\varepsilon$  é a constante dielétrica. O último termo representa a interação de Coulomb do elétron e do buraco.

Efros e Efros[9] resolveram este hamiltoniano supondo que a matriz vítrea que rodeia os QD pode ser modelada como uma barreira de potencial infinita. Eles consideraram duas situações extremas, isto é, quando  $R < a_b < a_e$  e quando  $a_b > a_e > R$ , onde  $R$  representa o raio do QD e  $a_e$ ,  $a_b$  os raios de Bohr do elétron e do buraco respectivamente.

No primeiro caso, no regime de confinamento forte que é o mais importante para os QD dos sais de chumbo, supõe-se que as energias de confinamento do elétron e do buraco  $\sim \hbar^2 / m_i R^2$  são dominantes em relação à energia de interação de Coulomb  $\sim e^2 / \varepsilon R$ . Isto origina um desdobramento da banda de valência e de condução em uma serie de subbandas concordando com o que é esperado para uma partícula em uma caixa.

O deslocamento de energia das subbandas do elétron e do buraco em relação à borda da banda do cristal *bulk* é obtido resolvendo-se o hamiltoniano na equação (I.3.1). Sem levar em conta o termo coulombiano e impondo as condições de fronteira de uma barreira de potencial infinita, obtém-se uma equação característica para as funções do elétron e do buraco

$$J_{l+1/2}\left(\frac{\sqrt{2m_i E}}{\hbar^2 R}\right) = 0 \quad (\text{I.3.2})$$

onde  $J$  são as funções de Bessel esféricas e  $l$  é número quântico do momento angular orbital. Para cada valor de  $l$  obtemos um conjunto infinito, mas discreto, de autovalores para o deslocamento de energias, caracterizado pelo número quântico radial  $n$ . A energia da  $j$ -ésima transição óptica envolve deslocamento das subbandas do elétron e o buraco e é expresso como:

$$E_j = E_g + \left(\frac{\hbar^2}{2\mu R^2}\right) X_j^2 \quad (\text{I.3.3})$$

onde  $X_j^2$  são os zeros da função de Bessel,  $\mu$  é a massa reduzida do elétron e do buraco,  $E_g$  é o *gap* da banda do cristal em *bulk* e os valores de  $X_j$  para as duas primeiras transições são conhecidas.

A primeira transição entre o estado do buraco  $n=1, l=0$  e o estado do elétron  $n=1, l=0$ , enquanto que a segunda transição é dada para os estados  $n=1, l=0$  e  $n=1, l=1$ . As regras de seleção ópticas que proíbem as transições dipolares elétricas entre os estados  $l=0$  não se aplicam porque consideramos funções que representam um envelope de Bloch das funções de onda do elétron para a qual as transições são permitidas.

Um tratamento mais completo do problema foi reportado por Brus[10]; No seu cálculo, ele considerou a interação de coulomb como uma perturbação e encontrou que as transições eletrônicas de menores energias são deslocadas em relação a *gap* da banda normal pela quantidade  $\Delta E$  :

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (I.3.4)$$

Nesta equação o primeiro termo é claramente o mesmo que obteve Efros e Efros[9], enquanto que o segundo termo responde pela correção devida a interação coulombiana. Este tratamento somente é válido para QD onde a energia de localização é maior que a energia eletrostática.

Aparentemente a aproximação da massa efetiva dá uma boa compreensão do deslocamento para o azul da borda no espectro de absorção óptica, porém esta não é válida para os pequenos QD, devido à descrição simplificada da estrutura de bandas dos portadores e do potencial cristalino como uma barreira esférica de profundidade infinita[11].

De fato uma comparação dos resultados obtidos com o modelo da massa efetiva com os resultados experimentais mostraram que as energias de confinamento dos QD são consideravelmente superestimadas por este modelo, sendo portanto inadequado para qualquer predição espectroscópica realista.

A aproximação da massa efetiva de uma banda[12] não leva em conta a mistura de bandas que é muito importante quando elétrons ou buracos pertencem a bandas degeneradas ou encontram-se muito próximas de outras bandas; além disso, este modelo não leva em conta a não parabolicidade das bandas, cujos efeitos são mais importantes para pequenos QD nos quais existem níveis de energia profundos dentro da banda. Por outro lado, o modelo da massa efetiva multibandas[13], embora possa ser utilizado para resolver o problema da mistura de bandas, é necessário ir além do modelo da massa efetiva para incorporar a não parabolicidade da banda.

O que de fato necessitamos é de um método simples que permita obter a estrutura de bandas do cristal *bulk* com razoável exatidão na faixa de energia de interesse e que também possa ser usado em QD. Neste sentido, podemos obter uma melhor descrição da estrutura da banda a partir do modelo *tight-binding*. Devido a que a estrutura atômica é implicitamente considerada, este modelo é mais apropriado para pequenos QD.

### I.3.2. Modelo *Tight-Binding*

É possível obter uma melhor descrição da banda de energia a partir do método semiempírico *tight-binding*[11,12,14]. Com este método os níveis de energia e as funções de onda são os autovalores e os autovetores do hamiltoniano  $H$ , onde os elementos da matriz do hamiltoniano são expressos em uma base de orbitais atômicos ou como uma combinação linear desses orbitais em termos de duas integrais. Na aproximação semiempírica essas integrais são consideradas como parâmetros livres e são ajustadas a uma estrutura de bandas conhecida.

Considerando que os QD apresentam uma estrutura similar a do *bulk*, esses parâmetros podem ser ajustados de modo que reproduzam tanto quanto seja possível a estrutura de banda do *bulk*.

Para obter uma boa descrição do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução é necessário considerar as interações até os segundos vizinhos mais próximos com uma base  $sp^3$  ou incluir os orbitais  $d$ , porém para facilitar o cálculo eleje-se como limite das interações os primeiros vizinhos mais próximos. Neste caso, obtém-se uma melhor descrição do mínimo da banda de condução adicionando-se um estado excitado  $s^*$  por átomo como foi proposto por Vogl, et. al.[15]. No caso dos sais de chumbo a estrutura de banda complica-se pela presença de grandes desdobramentos relativísticos. Para aplicar o método semiempírico *tight-binding* aos QD dos sais de chumbo primeiro deve-se obter os elementos da matriz do hamiltoniano ajustando-o às estruturas de bandas do *bulk*.

Lent et. al.,[16], usando o método *tight-binding* semiempírico ajustaram ondas planas ortogonalizadas às estruturas de bandas do *GeTe*, *SnTe*, *PbTe*, *PbSe* e *PbS*. O hamiltoniano  $H$  que inclui a interação spin-orbita  $H_{so}$  é expresso pela relação:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V + H_{so} + \frac{\hbar^2 \nabla^2 V}{8m^2 c^2} - \frac{p^4}{8m^3 c^2} \quad (I.3.5)$$

onde  $V$  é potencial cristalino,  $p$  é o operador de momento,  $c$  a velocidade da luz e  $H_{so}$  é dado pela equação:

$$H_{so} = \hbar \vec{\sigma} \bullet \frac{(\nabla V \times \vec{p})}{4m^2 c^2} \quad (\text{I.3.6})$$

onde  $\vec{\sigma}$  é a matriz de Pauli.

Assim o hamiltoniano *tight-binding* dos vizinhos mais próximos é:

$$H_o = \sum_{\vec{Q}, \sigma, i} \left[ |a, i, \sigma, \vec{Q}\rangle E_{i,a} \langle a, i, \sigma, \vec{Q}| + |c', i, \sigma, \vec{Q} + \vec{d}\rangle E_{i,c} \langle c', i, \sigma, \vec{Q} + \vec{d}| \right] + \\ + \sum_{\vec{Q}, \vec{Q}', \sigma, i, j} \left[ |a, i, \sigma, \vec{Q}\rangle V_{i,j} \langle c', j, \sigma, \vec{Q}' + \vec{d}| + (h.c) \right] + H'_{so} \quad \dots (\text{I.3.7})$$

onde  $(h.c)$  representa uma matriz hermiteana conjugada,  $Q$  são as posições do ânion na estrutura *rock salt*,  $i$  e  $j$  são os orbitais base para o ânion e o cátion respectivamente.  $a$  e  $c'$  refere-se ao ânion ou cátion e  $d = (a_L/2) (1,0,0)$  é a posição do cátion em relação ao ânion na  $Q$ -ésima célula.

A parte do hamiltoniano que corresponde à interação spin-órbita é expressa como:

$$H'_{so} = \sum_{\vec{Q}, \sigma, \sigma', i} \left[ |c', i, \sigma, \vec{Q} + \vec{d}\rangle \lambda_c \vec{L}_c \bullet \vec{\sigma}_c \langle c', i, \sigma', \vec{Q} + \vec{d}| \right] + \\ \sum_{\vec{Q}, \sigma, \sigma', j} \left[ |a, j, \sigma, \vec{Q}\rangle \lambda_a \vec{L}_a \bullet \vec{\sigma}_a \langle a, j, \sigma, \vec{Q}| \right] \quad (\text{I.3.8})$$

Lent et. al.[16], usaram nove orbitais por átomo em suas bases, cada uma com spin para cima (+1/2) e para baixo (-1/2):

$$s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}, d_{3z^2-r^2}, d_{xy}, d_{yz} \text{ e } d_{zx}.$$

As bandas de energia dos sais de chumbo aparentemente complicadas podem ser reproduzidas pelo hamiltoniano *tight-binding* dos primeiros vizinhos e uma vez que os elementos da matriz ajustados à estrutura de banda são obtidos, estes podem ser usados para outros sistemas como ligas de

$$Pb_{1-x}Sn_xTe, Sn_{1-y}Ge_yTe \text{ e } Ge_{1-z}Pb_zTe$$

A parametrização da banda de energia dos semicondutores IV-VI tem sido muito adequada para explicar algumas tendências e fenômenos próprios destes materiais.

Embora os cálculos *tight-binding* realizados por Kane et. al.[14] e Wang et. al.[17], tenham proporcionado valores exatos dos níveis de energia dos QD de *PbS* como também tenham-nos provido de informação importante sobre o caráter das funções de onda, infelizmente estes resultados somente são válidos para QD com raios menores do que 20 Å, tamanho muito pequeno quando comparado com o raio de Bohr do exciton do *PbS* (~180 Å).

É claro que deseja-se obter maior exatidão e informação detalhada sobre a estrutura de bandas dos QD dos sais de chumbo, pois, a investigação das propriedades ópticas lineares e não-lineares depende da informação exata sobre a energia e as funções de onda dos estados excitados e do primeiro estado do exciton. Um outro exemplo é o acoplamento de excitons aos fônons ópticos nos QD, que como é conhecido é muito sensível aos detalhes das funções de onda[18].

Cálculos baseados na aproximação da função envelope, permitiram uma explicação adequada da estrutura fina nas propriedades ópticas dos QD do grupo II-VI, que de outra forma não poderia ter sido dada. Em um esforço por obter valores exatos dos níveis de energia e das funções de onda para QD dos sais de chumbo, Kang et. al.[19] tem apresentado um cálculo da função envelope de quatro bandas para os sais de chumbo (*PbS* e *PbSe*) que serão mostrados a seguir.

### **I.3.3. Modelo da Função Envelope de Quatro Bandas**

O cálculo da função envelope de quatro bandas permite determinar com maior exatidão as energias e as funções de onda da estrutura dos sais de chumbo do que os cálculos *tight-binding*. Os cálculos são baseados em um modelo realístico considerando a não parabolicidade e a anisotropia da estrutura de bandas, características deste materiais.

O modelo mais exato usado para descrever a estrutura de banda nas proximidades do ponto *L* é o modelo  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  de Mitchell, et. al.[20] e Dimmock[21]. Neste modelo inclui-se o acoplamento entre as bandas de valência e condução no nível mais alto e o acoplamento entre as bandas de condução e valência no nível mais baixo por meio de uma aproximação por perturbações de segunda ordem. O resultado é tratado como um problema de quatro bandas que inclui o spin e a interação spin-órbita. O hamiltoniano correspondente é:

$$H = \begin{bmatrix} \left| L_6 \uparrow \right\rangle & \left| L_6 \downarrow \right\rangle & \left| L_6^+ \uparrow \right\rangle & \left| L_6^+ \downarrow \right\rangle \\ \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t^-} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^-} & 0 & \frac{\hbar}{m} P_l k_z & \frac{\hbar}{m} P_l (k_x + ik_y) \\ 0 & \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t^-} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^-} & \frac{\hbar}{m} P_l (k_x + ik_y) & -\frac{\hbar}{m} P_l k_z \\ \frac{\hbar}{m} P_l k_z & \frac{\hbar}{m} P_l (k_x - ik_y) & -\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t^+} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^+} & 0 \\ \frac{\hbar}{m} P_l (k_x + ik_y) & -\frac{\hbar}{m} P_l k_z & 0 & \frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t^+} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^+} \end{bmatrix} \quad \dots(I.3.9)$$

Onde  $E_g$  é o *gap* da banda do *bulk*;  $m$  é massa do elétron livre,  $z$  a coordenada na direção  $[111]$ ;  $k_t = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$ ,  $P_t$  e  $P_l$  representam os elementos de matriz do momento transversal e longitudinal tomados entre os estados extremos das bandas de valência e condução,  $m_t^\pm$  e  $m_l^\pm$  representam as contribuições das bandas longicuas (*far-band*) das massas efetivas transversais e longitudinais na borda da banda.

Diagonalizando o hamiltoniano encontramos a seguinte relação de dispersão:

$$\left[ \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t^-} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^-} - E(\vec{k}) \right] \times \left[ -\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m_t^+} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_l^+} - E(\vec{k}) \right] = \frac{\hbar^2}{m^2} (P_t^2 k_t^2 + P_l^2 k_z^2) \quad \dots(I.3.10)$$

Devido a interação entre os extremos das bandas de valência e de condução, esta relação de dispersão é notoriamente não parabólica e também anisotrópica devido à diferença entre os parâmetros longitudinais e transversais. A exatidão no cálculo de uma função envelope depende da precisão com que aproximemo-nos da verdadeira estrutura da banda, especialmente fora da borda da banda.

Do mesmo modo como faz-se para QD do grupo II-VI considera-se uma aproximação esférica do hamiltoniano (I.3.9), de modo que seja possível fazer cálculos analíticos do espectro dos QD dos sais de chumbo.

O grau de desvio da simetria esférica para a estrutura de bandas do *PbS* e do *PbSe* mostrou ser suficientemente pequeno e pode ser tratado como uma perturbação, porém a anisotropia da estrutura de banda do *PbTe* é muito grande e não pode ser tratada pelo método perturbativo. Então o hamiltoniano pode ser separado em uma parte com simetria esférica  $H_o$  e uma outra como a perturbação anisotrópica  $V_o$ .

A parte do hamiltoniano com simetria esférica é expressa por :

$$H_o(\vec{k}) = \begin{bmatrix} \left( \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^-} \right) & 1 & \frac{\hbar P}{m} \vec{k} \cdot \vec{\sigma} \\ \frac{\hbar P}{m} \vec{k} \cdot \vec{\sigma} & - \left( \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^+} \right) & \vec{1} \end{bmatrix} \quad (I.3.11)$$

onde :

$\vec{1}$  é uma matriz unitária 2x2 e  $\sigma$  é a matriz de Pauli. Os parâmetros  $m^-$ ,  $m^+$  e  $P$  são definidos como

$$3P^2 = 2P_t^2 + P_l^2 \quad (I.3.12)$$

$$3m^\pm = 2/m_t^\pm + 1/m_l^\pm$$

Estes parâmetros são escolhidos de modo que seja possível uma melhor aproximação das superfícies elipsoidais de energia constante através de uma superfície esférica minimizando o efeito da perturbação.

Na aproximação esférica as energias não perturbadas e as funções de onda dos níveis confinados quânticamente podem ser obtidos resolvendo a equação da função envelope com a condição que a função de onda anule-se na superfície do QD e satisfaça as seguintes relações:

$$H_o(-i\nabla)\mathfrak{I}(\vec{r}) = E\mathfrak{I}(\vec{r}) \quad (I.3.13)$$

$$\mathfrak{I}(|\vec{r}| = R) = \vec{0} \quad (I.3.14)$$



$R$  é raio do QD e  $\mathfrak{I}(\vec{r})$  é autovetor cujas quatro componentes são as funções envelopes da função de onda total  $|\Psi(\vec{r})\rangle$ , isto é:

$$|\Psi(\vec{r})\rangle = F_1(\vec{r})|L_6^- \uparrow\rangle + F_2(\vec{r})|L_6^- \downarrow\rangle + F_3(\vec{r})|L_6^+ \uparrow\rangle + F_4(\vec{r})|L_6^+ \downarrow\rangle \quad (\text{I.3.15})$$

$$\mathfrak{I}(\vec{r}) = [F_1(\vec{r}), F_2(\vec{r}), F_3(\vec{r}), F_4(\vec{r})]$$

Nestas equações as funções de onda dos elétrons na banda de valência e de condução são expandidos com o mesmo conjunto de funções de Bloch na borda da banda. Este acoplamento da banda dos estados de valência e de condução é importante para as propriedades ópticas dos materiais de *gap* pequeno.

A simetria do hamiltoniano  $H_o$  simplifica a solução do problema de autovalores.  $H_o$  tem a simetria do elétron de Dirac em um potencial central e como  $H_o$  comuta com o operador momentum angular total  $J$  e o operador de paridade  $\Pi$ , então procuram-se autoestados simultâneos desses operadores, onde

$$J = L + \frac{\hbar}{2}\Sigma, \quad \Sigma = \begin{bmatrix} \sigma & 0 \\ 0 & \sigma \end{bmatrix} \quad (\text{I.3.16})$$

$$\Pi = \begin{bmatrix} -P \otimes 1 & 0 \\ 0 & P \otimes 1 \end{bmatrix}$$

$P$  é operador de inversão espacial.

O operador de paridade é construído considerando as paridades opostas das funções de Bloch na borda da banda de valência e a banda de condução, e a paridade resultante de  $\mathfrak{I}(\vec{r})$  coincide com a paridade da função de onda total  $|\Psi(\vec{r})\rangle$ . Os autovetores são etiquetados pelos números quânticos do momento angular  $j$  e  $m$  e pelos de paridade  $\pi$ .

Para um número  $j$  e  $m$  determinado, existem dois autovetores ortogonais de paridade oposta devido a que existem duas maneiras diferentes de construir uma autofunção do momento angular desde as autofunções do momento angular

total e o spin. Fazendo os cálculos adequados obtêm-se as seguintes relações de dispersão  $E(k)$  e  $E(\lambda)$  :

$$\left[ \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^-} - E(k) \right] \times \left[ -\frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m^+} - E(k) \right] = \frac{\hbar^2}{m^2} (P^2 k^2)$$

$$\left[ \frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2 \lambda^2}{2m^-} - E(\lambda) \right] \times \left[ -\frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2 \lambda^2}{2m^+} - E(\lambda) \right] = -\frac{\hbar^2}{m^2} (P^2 \lambda^2)$$
(I.3.17)

Aqui observamos que a relação de dispersão para  $E(k)$  é idêntica à obtida na equação (I.3.10). Substituindo  $m^\pm = m_t^\pm = m_l^\pm$  e  $P = P_t = P_l$  na equação (I.3.10) podemos escrever  $E(k)$  nos níveis do elétron de valência (-) e do elétron de condução (+) como:

$$E_\pm(k) = \frac{1}{2} \left[ \zeta k^2 \pm \sqrt{(E_g + \alpha k^2)^2 + \beta^2 k^2} \right]$$
(I.3.18)

onde os parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$ , e  $\zeta$  são definidos como

$$\alpha = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m^-} + \frac{1}{m^+} \right)$$

$$\beta = \frac{2\hbar P}{m}$$
(I.3.19)

$$\zeta = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{1}{m^-} - \frac{1}{m^+} \right)$$

E a condição  $E(k) = E(\lambda)$  para um estado determinado dá a relação entre  $k$  e  $\lambda$ , isto é:

$$\lambda_{\pm}(k) = \sqrt{\frac{2\alpha E_g + \beta^2 + (\alpha^2 - \zeta^2)k^2 + 4\zeta E_{\pm}(k)}{\alpha^2 - \zeta^2}} \quad (\text{I.3.20})$$

Levando em conta as condições de fronteira na equação (I.3.13-14) estabelecem-se as condições que  $k$  e  $\lambda$  devem satisfazer para o confinamento em um QD de raio  $R$ .

Em resumo, as equações (I.3.18-20) permitem determinar as energias dos níveis de confinamento quântico de um QD dos sais de chumbo sem a perturbação devida à anisotropia da banda.

Por causa da simetria esférica as energias não perturbadas dependem somente do número quântico do momentum angular total  $j$  e da paridade  $\pi$ . E como os sais de chumbo têm quatro vales  $L$  equivalentes, cada nível com número quântico  $j$ ,  $m$  e  $\pi$ , será quatro vezes degenerado.

Em adição à degenerescência originada pela simetria esférica, alguns dos níveis com a mesma paridade (mas com momentum angular total diferente por uma unidade) serão aproximadamente degenerados, isto é, as funções envelopes para  $|L_6^- \rangle$ ,  $|L_6^+ \rangle$  desses níveis de condução (valência) degenerados confinados quânticamente terão o mesmo número quântico do momento angular orbital. Isto implica que a energia dos níveis de condução (valência) dos sais de chumbo são determinados inicialmente pelo momento angular orbital da função envelope para  $|L_6^- \rangle$  ( $|L_6^+ \rangle$ ).

A degenerescência dos estados não perturbados em um determinado vale  $L$  é levantada pela anisotropia. Enquanto que o efeito da anisotropia é totalmente insignificante para o  $PbS$ , nas estruturas de bandas mais anisotrópicas do  $PbSe$  e do  $PbTe$  originará desdobramentos muitos maiores dos níveis de energia, especialmente nos níveis confinados quânticamente dos elétrons de valência.

Em conclusão, o modelo da função envelope de quatro bandas permite calcular a estrutura eletrônica para o  $PbS$  e  $PbSe$  com grande vantagem sobre o modelo da massa efetiva e do modelo *tight-binding* tratando a anisotropia de massas na estrutura de bandas como pequenas perturbações, porém isto não é válido para o  $PbTe$  porque a grande anisotropia de massas característica deste composto não permite essas aproximações.

Embora os esforços realizados para explicar a estrutura eletrônica de QD dos sais de chumbo, até o presente momento não existe uma teoria que possa ser aplicada aos QD de  $PbTe$ . É claro que para poder construir uma teoria válida para este composto é de grande importância desenvolver QD com uma reduzida dispersão de tamanho, de modo que as energias das transições do éxciton

fiquem bem estabelecidas e possam ser comparadas com os resultados de qualquer modelo que tente explicar os efeitos do confinamento quântico no *PbTe*. Por esta razão, consideramos relevante revisar, a seguir, a teoria sobre o processo de desenvolvimento e cinética de crescimento de QD em uma matriz vítrea.

## **I.4 Processos de Nucleação e Crescimento**

O processo de nucleação e crescimento dos QD em uma matriz vítrea ocorre como resultado da transição de fase em uma solução viscosa supersaturada pelos dopantes, onde o processo é controlado pela difusão das partículas semicondutoras dissolvidos na matriz vítrea.

O crescimento por difusão controlada dos QD a partir de uma solução supersaturada pode ser analisada em termos de três processos: nucleação, crescimento normal e crescimento competitivo.

Na prática, no processo de crescimento real estes diferentes estágios ocorrem simultaneamente, no entanto, na teoria dinâmica de crescimento, cada estágio é analisado separadamente[22].

No início da nucleação, flutuações térmicas deslocam as partículas que formam parte da fase semicondutora desde suas posições iniciais espalhadas em toda a matriz hospedeira até as novas posições que correspondem aos núcleos dos QD. A seguir, estes pequenos núcleos mostrarão um crescimento monotônico devido à passagem das partículas semicondutoras através da interface núcleo-matriz fazendo com que a supersaturação da matriz diminua com o tempo; Porém, alguns destes núcleos são instáveis devido ao seu tamanho ser menor do que um determinado tamanho crítico causando um aumento na energia livre[23].

A diminuta região instável da fase semicondutora é conhecida como embrião, e quando o tamanho deste embrião atinge o tamanho crítico, ele é capaz de seguir desenvolvendo-se, formando-se assim grandes grupamentos ou núcleos de partículas semicondutoras que chamamos de QD.

Quando estes são suficientemente grandes e o grau de supersaturação é aproximadamente zero (o que significa que todas as partículas são incorporadas nos QD) a tensão superficial começa a dominar a dinâmica de crescimento dos QD. Este estágio é caracterizado por uma transferência de massa difusiva desde os pequenos QD que não atingiram o tamanho crítico para os QD maiores que desenvolvem-se a expensas destes.

Na literatura este estágio é conhecido como: "*Ostwald ripening*", crescimento competitivo, agregação limitada por difusão ou coalescência. Os

limites do tamanho dos QD e a sua distribuição dependem do processo pelo qual estes são formados e crescidos.

#### I.4.1. Nucleação

A formação dos núcleos dos QD ocorre com uma diminuição da energia livre de volume, devido a que estes são muito estáveis em sua nova configuração, e um aumento na energia superficial devido à variação da superfície.

Supondo que não exista diferença entre o volume das partículas semicondutoras espalhadas na fase vítrea e aquelas que formam pequenos *clusters* da fase semicondutora e que não há deformação na interface[23,24].

Suponhamos também que o número de partículas do semicondutor na matriz hospedeira e no núcleo semicondutor são  $N^m$  e  $n$ , respectivamente, e que os potenciais químicos ou energias livres por partículas são  $g^m$  quando a partícula semicondutora está dispersa na matriz vítrea e  $g^c$  quando a partícula forma parte de um núcleo semicondutor. Além disso, as  $n$  partículas que formam o núcleo semicondutor apresentam uma configuração esférica de modo que o excesso de energia livre superficial seja mínimo.

Então, a energia livre do conjunto de partículas varia de uma quantidade  $\Delta G$  quando formam-se os núcleos dos QD, isto é:

$$\Delta G = \Delta G'$$

(I.4.1)

$$\Delta G' = (4\pi R^3 / 3) (g^c - g^m / V) + 4\pi R^2 \gamma$$

Nesta equação,  $(g^c - g^m/V)$  representa a variação de energia livre por unidade de volume,  $R$  é o raio do núcleo do QD,  $V$  o volume por partícula no QD e  $\gamma$  a energia superficial por unidade de área.

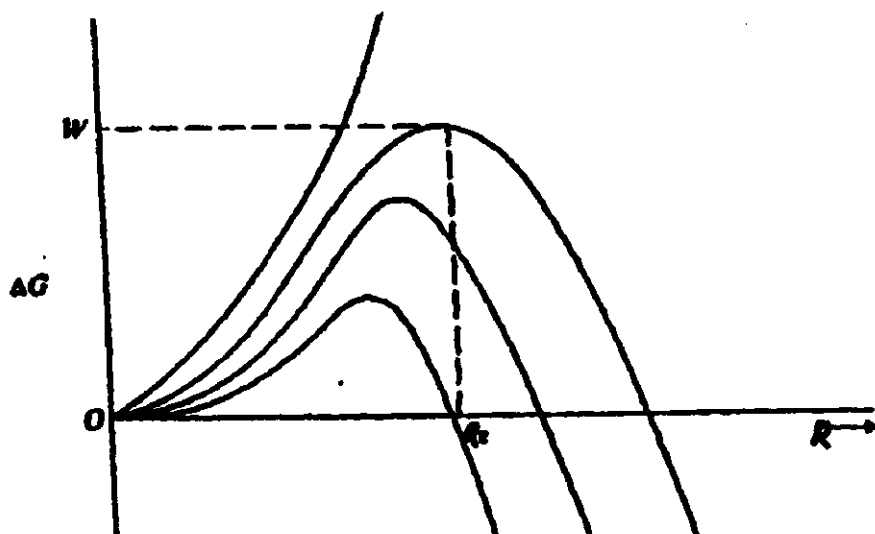
Quando a matriz é supersaturada pelos dopantes que formam a fase semicondutora o primeiro termo desta equação é negativo enquanto que o segundo é positivo e devido a que esses termos são proporcionais a  $R^3$  e  $R^2$  respectivamente, concluímos que a influência do segundo termo é menor quando  $R$  aumenta e a curva de  $\Delta G$  versus  $R$  aumentará até um máximo e depois diminuirá. A posição desse máximo é dado por

$$\partial \Delta G' / \partial R = 0$$

o que conduz ao raio crítico  $R_c$  dos núcleos dos QD, isto é:

$$R_c = 2\gamma V / (g^c - g^m) \quad (I.4.2)$$

O núcleo de raio  $R_c$  está no equilíbrio instável; os núcleos com raio  $R < R_c$  tendem a dissolver-se, deste modo o aumento do tamanho produz um aumento em  $\Delta G$ , enquanto que núcleos de raio  $R > R_c$  tendem a crescer e o aumento do raio diminui  $\Delta G$ . Esta situação é apresentada na figura 1.4.1, onde mostra-se a energia total da transformação em função do tamanho do núcleo.



*Fig. 1.4.1 Variação da energia livre em função do raio [23].*

É claro que a variação da energia livre em uma transformação depende também do tamanho dos QD que se formam na fase semicondutora, devido a que o raio destes depende das partículas que estão dispersas na matriz vítrea e também da concentração de equilíbrio para a fase semicondutora. Portanto, a partir da equação de Gibbs-Thomson podemos relacionar os potenciais químicos com a concentração do semicondutor na matriz vítrea, isto é:

$$(g^m - g^c) = kT \ln [N(R) / N(\infty)] \quad (I.4.3)$$

onde  $N(R)$  é a concentração em equilíbrio para as partículas semicondutoras no QD de raio  $R$  e  $N(\infty)$  é a concentração em equilíbrio das partículas semicondutoras dispersas na matriz vítrea e  $T$  a temperatura.

Expressando o raio crítico para um volume qualquer em termos desta equação obtemos:

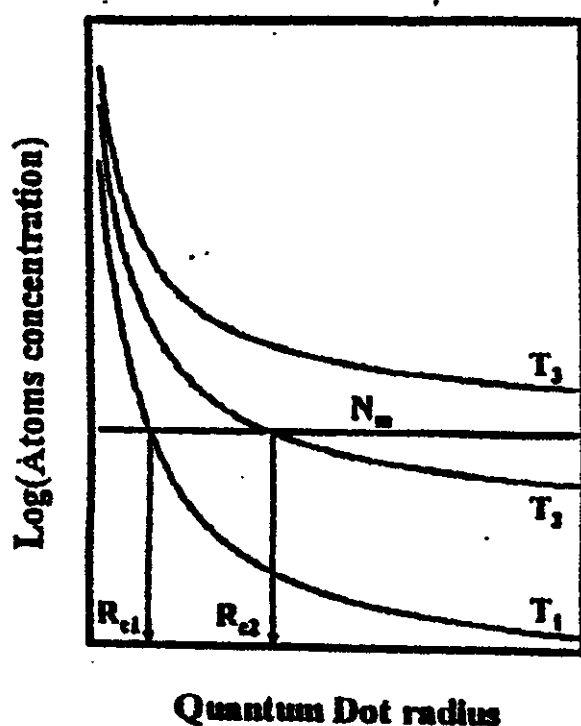
$$r_c = 2\gamma V / kT \ln [N(R) / N(\infty)] \quad (I.4.4)$$

de onde:

$$N(R) = N(\infty) \exp(2\gamma V / kT R_c) \quad (I.4.5)$$

Por meio desta relação podemos saber qual é a concentração em equilíbrio dos QD de raio  $R$ .

No equilíbrio os QD não devem crescer nem diminuir, logo a taxa de partículas absorvidos deve ser igual à taxa de partículas emitidas. Na figura 1.4.2 apresenta-se a curva típica destas concentrações.



*Fig. 1.4.2 Concentração de equilíbrio em função do raio dos QD[26].*

Na figura 1.4.2 observa-se que o ponto onde a curva intercepta a reta da concentração dos dopantes existente na matriz define o raio crítico a partir do qual os núcleos dos QD crescerão.

Note-se que se o volume dos QD estava crescendo na temperatura  $T_2$  e quando a temperatura é subitamente elevada para  $T_3$ , todos os QD vão redissolver-se, sendo a taxa de dissolução proporcional à diferença entre a concentração de equilíbrio e a concentração existente na matriz, de modo que os QD de raios menores vão redissolver-se muito mais rápido do que os QD com raios maiores, o que conduziria a uma diminuição da dispersão do tamanho dos

QD. É claro que quando  $N(R)$  ficar abaixo de  $N(\infty)$  não pode crescer nenhum núcleo de QD. A razão entre  $N(R)$  e  $N(\infty)$  é utilizada como uma medida da supersaturação, isto é:

$$\Delta = N(R) / N(\infty) \tag{I.4.6}$$

a matriz estará supersaturada sempre que  $\Delta > 1$ .

Em termos da supersaturação o raio crítico pode ser escrito como:

$$r_c = 2\gamma V / kT \ln[\Delta] \tag{I.4.7}$$

onde  $k$  é constante de Boltzman.

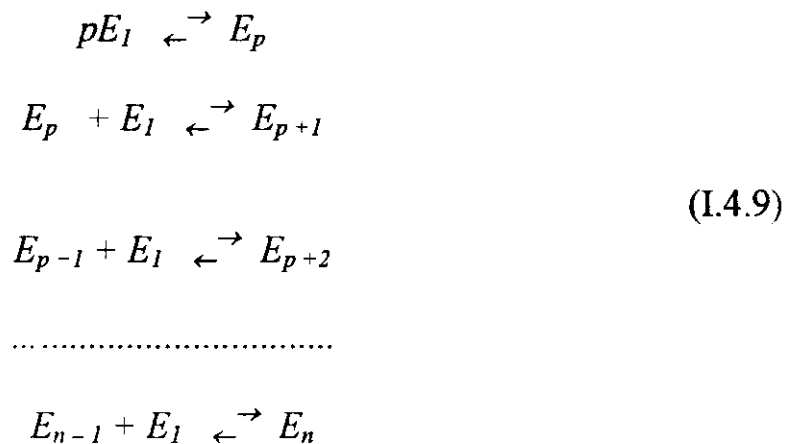
Também define-se o grau de supersaturação como:

$$\Delta_m = [N(R) - N(\infty)] / N(\infty) \tag{I.4.8}$$

$$\Delta_m = \Delta - 1$$

#### I.4.2. Cinética de Crescimento dos Quantum Dots

Em vez de grandes flutuações que aparecem subitamente como responsáveis da nucleação que dá origem à transformação de fase, supõe-se que o QD é formado como resultado de um grande número de flutuações de pequena escala; se  $E_n$  denota um núcleo semiconductor contendo  $n$  partículas e  $E_1$  representa uma partícula do semiconductor; o processo de formação pode ser representado como[23,25,26]:



O símbolo  $E_p$  é usado para núcleos que contém  $p$  partículas e representa a pequena flutuação que pode ser reconhecida como tal, de modo que pode



acontecer o crescimento ou encolhimento por adição ou remoção de partículas individuais.

A partir dos núcleos iniciais as reações seguintes serão o resultado das colisões entre estes e as partículas semicondutoras; sendo que a probabilidade das colisões núcleo-núcleo é desprezível.

Portanto, a condição fundamental para o estado de equilíbrio pode ser expressada da seguinte maneira:

*existirá uma certa probabilidade por unidade de tempo em que uma partícula “condensará” sobre a superfície de um QD  $E_n$  convertendo-se em um QD  $E_{n+1}$ .*

Do mesmo modo, também:

*existirá a probabilidade por unidade de área e de tempo, de que uma partícula se evapore desde a superfície de um QD com  $n$  partículas convertendo-se em um QD  $E_{n-1}$*

Neste caso, a probabilidade dependerá do tamanho  $n$ , devido a que a probabilidade de evaporação é uma função da energia livre do QD.

Considerando a transferência líquida de partículas entre QD de tamanho  $n$  e  $n+1$  representado pelas equações:

$$\begin{aligned} E_n + E_I &= E_{n+1} \\ E_{n+1} - E_I &= E_n \end{aligned} \tag{I.4.10}$$

temos que a taxa de transferência líquida é dada pela relação:

$$I_{n,t} = Z_{n,t} q_o O_n - Z_{n+1,t} q_{n+1} O_{n+1} \tag{I.4.11}$$

onde  $Z_{n,t}$  representa o número de QD de tamanho  $n$  no tempo  $t$ ;  $q_o$  representa a probabilidade de ocorrência do processo e  $O_n$  é área superficial do QD que contém  $n$  partículas.

Observe-se que, embora não tenhamos detalhes sobre a função de distribuição  $Z_{n,t}$ , sabemos que para núcleos muitos pequenos da fase semicondutora, esta função deve ser idêntica à função de distribuição do equilíbrio  $N_n$  a qual é obtida na ausência de nucleação, enquanto que para *cluster* muitos grandes a função de distribuição deve aproximar-se a zero, portanto

$$n \rightarrow 0 \qquad Z_n \rightarrow N_n$$

$$n \rightarrow \infty \qquad Z_n \rightarrow 0$$

Então podemos supor que o crescimento de um QD individual envolve um grande número de flutuações como é representado nas equações acima e raramente ocorrerá que uma longa e favorável sucessão de flutuações produzam um núcleo que atinja o tamanho crítico.

Portanto, se flutuações da densidade ou da concentração produzem variações da energia livre  $\Delta G$  então a probabilidade que uma flutuação de qualquer classe produza um aumento desta energia no estado de equilíbrio será proporcional a:

$$\exp (-\Delta G_a / k_B T)$$

e o número de QD de tamanho  $n$  é determinado pela seguinte relação:

$$N_n = N^v \exp (-\Delta G_n / k_B T) \qquad (I.4.12)$$

onde

$N_n$  é função de distribuição estatística para os QD que contêm  $n$  partículas.

$N^v$  é o número de partículas dispersas na matriz vítrea.

$\Delta G_n$  é a energia livre que resulta da formação dos QD.

$k_B$  é a constante de Boltzman.

Supondo que a função de distribuição  $N_n$  caracteriza o tipo mais provável de QD, então a energia livre será uma função que dependerá somente do tamanho  $n$  sendo que o número total de partículas semicondutoras  $N$  será dado pela relação:

$$N = N^v - \sum N_n n \qquad (I.4.13)$$

É razoável supor que durante a adição de uma partícula semicondutora ao QD com  $E_n$  partículas; o QD passa por estados de energias que são maiores do que o estado inicial ou final do processo, em consequência, existirá um máximo da energia livre em algum estado intermediário.

Na figura 1.4.3 mostram-se as relações de energia como uma função na mudança de estado desde  $E_n$  para  $E_{n+1}$ ; a energia  $\Delta G_{n+1}$  é maior do que  $\Delta G_n$  porque se supõe que  $n < n_c$ . Também observa-se que  $\Delta G_a$  é a altura que corresponde à máxima energia livre do processo, portanto a taxa com que uma partícula em contato com um QD transfere-se a este é dada pela relação:

$$\xi \nu \exp (-\Delta G_a / k_B T)$$

Onde

$\xi$  é o número de partículas que consegue entrar no QD.

$\nu = k_B T / \hbar$  é a frequência vibracional da partícula;  $k_B$  é a constante de Boltzman.

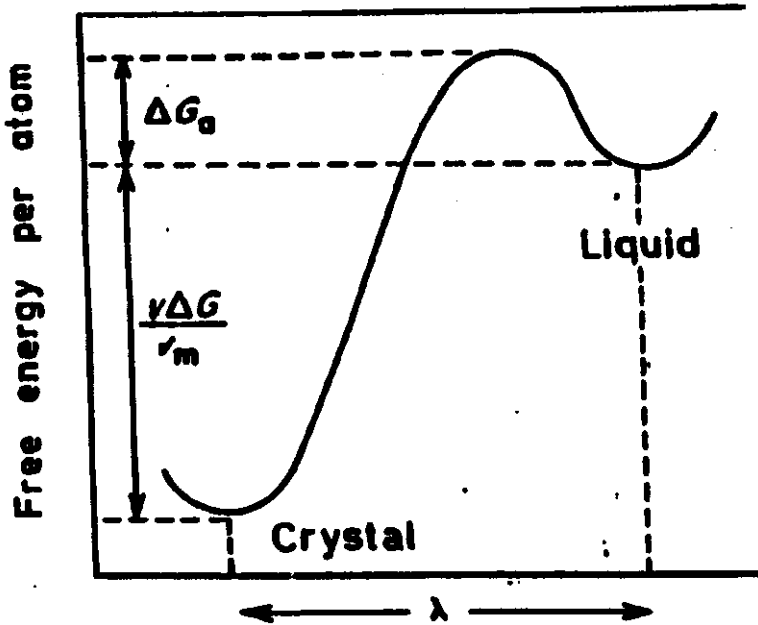
Portanto, a taxa com que as partículas poderiam se transferir para o QD é dada pela equação

$$I_{adi} = \xi \nu \exp (-\Delta G_a / k_B T) \quad (I.4.14)$$

e podemos também representar a reação contrária, isto é, a taxa com que uma partícula poderia deixar o QD pela equação

$$I_{rem} = \xi \nu \exp (-\Delta G_a / k_B T) \exp (V \Delta G / V_m \cdot 1 / k_B T) \quad (I.4.15)$$

onde  $T$  é a temperatura,  $V$  é o volume de uma partícula e  $V_m$  é o volume da fase cristalizada.



**Fig. 1.4.3** Variação da energia livre em função da mudança de estado [24]

Destas equações deduzimos que a taxa de transferência líquida é dada pela relação:

$$I = I_{adi} - I_{rem} \quad (I.4.16)$$

Portanto, teremos que a taxa de transferência será:

$$I = a v \exp(-\Delta G_a/k_B T) [1 - \exp(-\Delta G/RT)] \quad (I.4.17)$$

onde  $a$  é a distância interatômica e  $k_B V/V_m = 1/R$

No estágio de crescimento normal considera-se que o número de QD é constante, enquanto que a concentração de íons diminui de maneira monotônica e a dependência de tamanho dos QD com o tempo do tratamento térmico pode ser expressa de forma simplificada pela relação:

$$R \propto t^{1/2} \quad (I.4.18)$$

onde  $R$  é raio do QD e  $t$  o tempo do tratamento térmico.

Quando a concentração do semiconductor na matriz supersaturada se aproxima do limite da solubilidade, inicia-se o processo de coalescência[11,13,14]. Durante este estágio a lei de crescimento toma a forma :

$$R \propto t^{1/3} \quad (I.4.19)$$

que é válida para longos tempos de tratamento térmico.

Até aqui temos descrito os aspectos mais relevantes da estrutura eletrônica do *PbTe bulk*, os modelos teóricos aplicados à estrutura eletrônica de QD dos sais de chumbo (*PbS* e *PbSe*) e também a teoria do crescimento em uma matriz vítrea supersaturada.

No capítulo seguinte descreveremos a parte experimental utilizada neste trabalho para o desenvolvimento de QD de *PbTe* em matrizes vítreas preparadas pelo método de fusão.

## I.5. Referências:

- [1] R. Dalven, *Solid State Phys*, Eds. H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, N.Y., 1973, Vol. 28.
- [2] N. Suzuki and S. Adachi, *Jpn J. Appl. Phys.*, 33(1994)193.
- [3] S. Rabii, *Phys. Rev.*, 167(1968)801; 173(1968)918.
- [4] P. J. Liu and L. Kleinman, *Phys. Rev. B*, 2(1970)1216.
- [5] F. Herman, R. L. Kortun, I. Ortemburger and J. P. Van Dyke, *J. Phys.*, 29(1968)C4-62.
- [6] Su-Huai wei and Alex Zunger, *Phys. Rev. B*, 55(1997)13605.
- [7] F. Sizov, *Acta Phys. Pol. A*, 79(1991)83.
- [8] Physics of Semiconductor, *Proceeding of the 7<sup>th</sup> International Conference*, Paris, 1964.
- [9] Al. L. Efros and A. L. Efros, *Sov. Phys. Sem.*, 16(1982)772.
- [10] L. Brus, *J. Chem. Phys.*, 80(1984)4403.
- [11] P. E. Lippens and M. Lannoo, *Phys. Rev. B*, 39(1989)10935.
- [12] L. M. Ramaniah and S. V. *Physica B*. 212(1995)145.
- [13] S. V. Nair, L. M. Ramaniah, K. C. Rustagi, *Phys. Rev B*, 45(1992)5969.
- [14] J. B. Xia, *Phys. Rev. B*, 40(1989)500.
- [15] R. S. Kane, R. E. Cohen, R. Silbey, *J. Phys. Chem*, 100(1996)7928.
- [16] P. Vogl, H. P. Hjalmarson and J. Dow. *J. Phys. Chem. Solids*, 44(1983)365.
- [17] C. S. Lent, M. A. Bowen, J. D. Dow, R. S. Allgaier, O. Sankey and E. S. Ho, *Superlatt. and Microst.* 2(1986)491.
- [18] Y. Wang, A. S. Suna, W. Mahler and R. Kasowski, *J. Chem. Phys.* 87(1987)7315.
- [19] A. M. de Paula, L. C. Barbosa, C. H. B. Cruz, O. L. Alves, J. A. Sanjurjo and C. L. Cesar, *Appl. Phys. Lett.*; 69(1996)357.
- [20] I. Kang and F. W. Wise, *J. Opt. Soc. Am. B*, 14(1997)1632.
- [21] D. L. Mitchell and R. F. Wallis, *Phys. Rev. B*, 151(1996)586.
- [22] J. O. Dimmock, *The Physics of Semimetals and Narrow Gap Semiconductors*, Pergamon, Oxford, 1971.
- [23] H. Yukselici, P. D. Parsans and T. M. Hayes, *Phys. Rev. B*, 52(1995)11763.
- [24] J.W. Christian, *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*, 2 Ed. Pergamon Press, Oxford, Part I.
- [25] A. Paul, *Chemestry of Glass*, Chapman and Hall, London, 1982.
- [26] S. W. Koch, *Lectures Notes in Physics*, 207, Springer, Berlin, 1984.

[26] L.C. Barbosa, V.C.S. Reynoso, A.M. de Paula, C.R.M. de Oliveira, O.L. Alves, A.F. Craievich, R. E. Marotti, C. H. Brito Cruz and C. L. Cesar; *J. Non Cryst. Sol.* 219(1997)205.

## Capítulo II

### II.1 Introdução

Os vidros dopados com nanocristais semicondutores são materiais compostos de uma fase amorfa, que faz o papel de hospedeiro e uma fase cristalina semicondutora.

O interesse nestes materiais, tanto do ponto de vista da física básica como do tecnológico, reside na possibilidade de que, na síntese dos vidros dopados, as dimensões dos nanocristais (ou *quantum dots*) sejam suficientemente pequenas, com estreita distribuição de tamanho e livre de defeitos eletrônicos. Isto se deve ao fato, de que as propriedades ópticas lineares e não-lineares destes materiais são determinadas por essas características[1]. Portanto, para um estudo experimental das propriedades ópticas dos *quantum dots*, é importante a preparação de amostras com estreita dispersão de tamanho. Neste capítulo, trataremos do método de preparação e das técnicas de caracterização utilizados neste trabalho de tese. Serão descritos: as características da matriz vítrea e a função dos compostos que a constituem, os efeitos da atmosfera da fusão e também os critérios para a otimização da temperatura, taxa de aquecimento e tempo de fusão.

### II.2 Método de Preparação

A preparação de vidros dopados com *quantum dots* semicondutores é baseada nas tecnologias comerciais desenvolvidas para a preparação de filtros de cor e vidros fotocromáticos. O desenvolvimento destas tecnologias para o crescimento de *quantum dots* de diferentes compostos semicondutores, através do processo de difusão controlada, tem originado muito interesse na pesquisa das propriedades ópticas lineares, não-lineares e eletro-ópticas destes materiais.

Existem quatro métodos para a preparação de soluções supersaturadas de um composto semicondutor[2]:

- (a) Método da fusão[3,4].
- (b) Método de *RF Magnetron Sputtering* [5,6].
- (c) Método da implantação dos íons semicondutores na matriz vítrea[7].

Método de *Laser Ablation* e Deposição Química a Vapor por Plasma [8].

No método da fusão, a alta temperatura requerida para a fundir a matriz vítrea torna a obtenção destes materiais um problema de enorme dificuldade experimental principalmente porque a altas temperaturas os elementos dopantes se volatizam e oxidam-se com grande facilidade. Por outro lado, as altas pressões de vapor, entre outros fatores, contribuem para que a composição final

dos dopantes retidos na matriz vítrea seja significativamente diferente da composição original; portanto, é de suma importância a otimização completa das condições experimentais para o processo de obtenção destes materiais.

Os métodos de *sputtering* de alta frequência e o de implantação iônica adaptaram-se com facilidade às modernas tecnologias da micro-eletrônica e óptica integrada, porque permitem a preparação de filmes finos de vidros dopados com semicondutores (muito usados na fabricação de guias de onda) e também porque, usando estes métodos, é possível aumentar significativamente a concentração da fase semicondutora. De outro lado, a baixa homogeneidade de íons sobre a espessura do filme introduzida pelo mesmo processo de preparação, impede o controle da distribuição de tamanho das partículas semicondutoras, fazendo com que seja necessária uma técnica mais elaborada para melhorar a homogeneidade sobre o filme fino, de modo que se reduza a dispersão de tamanho dos *quantum dots* semicondutores.

O método de *Laser Ablation* conjugado com a deposição química a vapor por plasma é completamente diferente dos métodos clássicos descritos acima. Neste os *quantum dots* são fabricados primeiramente por *laser ablation* de um *wafer* do semicondutor que os deposita em um substrato vítreo, a seguir os *quantum dots* recobertos com uma camada vítrea via deposição química a vapor por plasma. Até o presente momento foi o único método que conseguiu fabricar uma chave óptica do tipo biestabilidade de *quantum dots* de *CdTe*, operando em 250 Gbits/seg. [8].

Neste trabalho de tese a preparação dos vidros dopados com *quantum dots* semicondutores de *PbTe*, foi realizada pelo **método de fusão**. Em linhas gerais, o método consiste na fusão dos constituintes da matriz vítrea com os elementos e/ou compostos do semicondutor em cadinho de alumina. Completada a fusão, o fundido é resfriado rapidamente entre duas chapas de aço para impedir o crescimento desordenado dos nanocristais e finalmente amostras do vidro sintetizado são submetidas a tratamento térmico para permitir o desenvolvimento controlado das nanoestruturas semicondutoras.

### II.3 Escolha e Função dos Compostos da Matriz Vítrea

A eleição dos compostos, bem como suas respectivas composições é de grande importância, porque a possibilidade de obter o vidro dopado com *quantum dots* de *PbTe* dependerá das propriedades da matriz escolhida caso ela seja um bom hospedeiro para os íons que fazem parte do semicondutor.

A obtenção de telúrio elementar é possível somente em misturas fundidas básicas ou com baixo grau de acidez[10]; portanto, a eleição dos compostos da matriz hospedeira, bem como suas respectivas composições, deve ser definida



nas proporções adequadas, de modo que o caráter básico da matriz seja garantido.

Na tabela 2.3.1. mostra-se as composições das matrizes que foram estudadas neste trabalho de tese. As matrizes de fosfato e de telúrio foram estudadas no intuito de aumentar a concentração do dopante semiconductor e com isso melhorar as propriedades ópticas do vidro dopado; porém, os melhores resultados foram obtidos com matrizes borosilicato.

**Tabela 2.3.1** Composição das Matrizes Estudadas

Vidro	Composição (% wt)								
	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TeO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	K <sub>2</sub> O	PbO	Na <sub>2</sub> O	CdO
BSZK	54	-	-	6	20	20	-	-	-
BSZPN	40	-	-	8	12	-	24,6	15,4	-
FPZK	-	33	-	-	20	5	42	-	-
TBZPC	-	-	65	10	5	-	10	-	10

Devido a que, a adição de diferentes óxidos ao principal formador do vidro permite modificar suas propriedades; a seguir, resumimos o papel e a possível influência que os diferentes óxidos podem exercer sobre as propriedades da matrizes.

O SiO<sub>2</sub>, é o formador de vidro “*par excellence*”. Em matrizes borosilicatos reduz o coeficiente de expansão, aumenta a temperatura de trabalho e melhora a resistência mecânica[11].

O B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é também um formador de vidro e costuma ser adicionado ao SiO<sub>2</sub> com o propósito de abaixar a temperatura de fusão; a altas temperaturas, reduz a viscosidade, produzindo efeito contrário à baixas temperaturas[9,11].

O ZnO, além de contribuir no abaixamento da temperatura de fusão, melhora a durabilidade química do vidro. Os íons Zn<sup>2+</sup> podem atuar como formadores ou modificadores da rede vítrea; apresentam 18 elétrons na sua camada exterior e com isto exercem uma forte influência polarizante sobre os ânions que se encontram nas suas vizinhanças. A interpenetração dos elétrons exteriores ou a energia de deformação ganha através da combinação de cátions intensamente polarizantes Zn<sup>2+</sup> com ânions maiores e mais polarizáveis Te<sup>2-</sup>, permite a estabilização dos íons de Te<sup>2-</sup> e reduz sua oxidação e volatilização[9,12].

O K<sub>2</sub>O, atua como modificador de rede e aumenta a estabilidade vítrea. Facilita a fusão do vidro e quando é misturado ao Na<sub>2</sub>O, faz com que a fusão seja mais rápida [11,12].

O  $Na_2O$ , é o óxido modificador de rede mais usado. A introdução deste composto abaixa a viscosidade do vidro e aumenta o coeficiente de expansão térmica[11].

O  $PbO$ , é conhecido por aumentar o índice de refração do vidro, o que ocorre devido à alta refratividade do íon  $Pb^{2+}$ . Facilita a fusão e aumenta a estabilidade do vidro. Como a estrutura eletrônica do íon  $Pb^{2+}$  é formada por um núcleo com 18 elétrons na camada  $O$  e 2 elétrons  $s$  na camada  $P$ , os íons de chumbo contribuem significativamente à polarizabilidade da estrutura vítrea[9,12].

No vidro BSKZ, a presença de cátions de campo potencial fraco, como os íons  $K^+$ , eleva a polarizabilidade dos íons  $O^{2-}$  e consequentemente reduz a acidez do vidro[12]; de igual modo a introdução de cátions  $Na^+$  no vidro BSZPN aumenta a polarizabilidade, embora em menor proporção do que  $K^+$  [13]. A presença de  $PbO$  e  $ZnO$  determina o caráter básico da matriz BSZPN, isto porque o  $Pb^{2+}$  tem 2 elétrons externos e o  $Zn^{2+}$  18, o que origina uma intensa polarizabilidade e a mútua penetração com outros íons polarizáveis[12].

Os vidros a base de fosfato são de interesse tecnológico devido a suas ótimas propriedades físicas como baixa temperatura de fusão, baixas temperaturas de transformação e de amolecimento (*softening*), e altos coeficientes de expansão térmica, etc. As características estruturais dos vidros fosfato, torna-os em sistemas mais flexíveis, especialmente apropriados para aumentar a concentração do dopante semicondutor na matriz. Na matriz fosfato, o  $P_2O_5$  é o principal formador da rede vítrea. O  $K_2O$ , contribui ao caráter básico do vidro aumentando a polarizabilidade da rede[12], aumenta o coeficiente de expansão térmica, mas ao mesmo tempo diminui a durabilidade química do material[14]. O  $ZnO$ , melhora as propriedades mecânicas e a durabilidade química; na presença de óxidos alcalinos atua como formador de rede e em baixas concentrações reduz a taxa de dissolução[15]. O  $PbO$ , diminui a temperatura de transformação, de amolecimento e o coeficiente de expansão térmica[16]; além disso, contribui a reduzir a taxa de dissolução do vidro.

Os vidros à base de telúrio também apresentam interessantes propriedades desde o ponto de vista tecnológico[17]. O aumento da concentração do dopante nesta matriz é possível devido ao fato da baixa temperatura de fusão e a alta solubilidade dos elementos calcogenetos que caracteriza a estes vidros. O papel dos diferentes compostos que formam parte da matriz de telúrio corresponde aproximadamente ao descrito para o caso da matriz borosilicato.

## II.4 Concentração do Dopante na Matriz

As quantidades do dopante no vidro tem sido definidas levando em conta a baixa solubilidade do *Te* na matriz borosilicato e ainda considerando o fato de que este se volatiliza durante o aquecimento e a fusão. De nossos experimentos concluímos que uma alta concentração dos dopantes (maior do 2% wt) nas matrizes borosilicatos não permite um controle adequado da dispersão de tamanho dos *quantum dots*, enquanto que com quantidades menores se torna difícil compensar as perdas pela volatilização dos dopantes. No caso da matriz BSZK a dopagem foi realizada adicionado *PbO* e *Te* metálico na proporção adequada para atingir 2% do peso da matriz. Devido a que o *PbO* forma parte da matriz BSZNP, para a dopagem desta, somente adicionamos *Te* metálico, em peso equivalente ao 2% do peso da matriz.

As matrizes fosfato e de telúrio foram dopadas com 5 e 10 % wt do dopante semicondutor, respectivamente. Enquanto que na matriz fosfato a dopagem foi realizada adicionando *PbO* e *Te* metálico nas quantidades apropriadas, no caso da matriz de telúrio a dopagem realizou-se adicionando diretamente o *PbTe*.

## II.5 Otimização da Temperatura e do Tempo de Fusão da Matriz

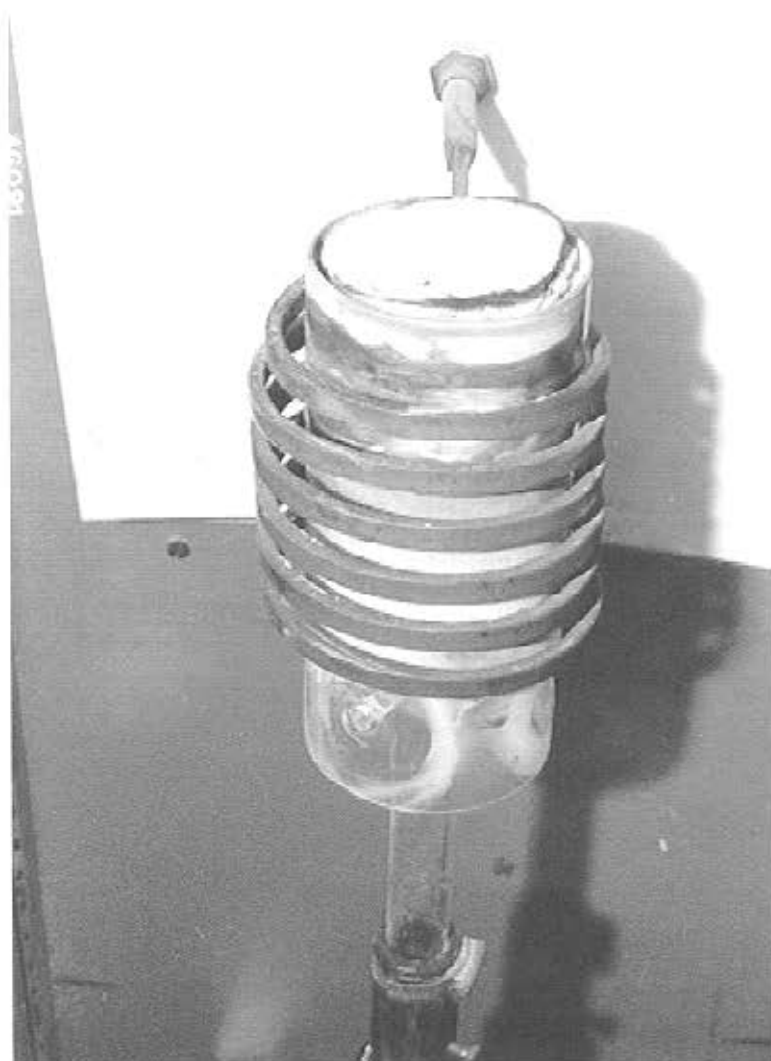
Uma vez definida a composição da matriz vítrea, fizemos os testes de fusão com o propósito de determinar a temperatura e o tempo de fusão para cada matriz. A fusão foi realizado em um forno de rádio-frequência da *Politron*, operando na frequência de 5 MHz com potência de operação máxima de 30 KW.

Os vidros foram preparados através da fusão por aquecimento indutivo indireto. Neste processo a fusão realiza-se por aquecimento de um cadinho de grafite, dentro do qual há um outro cadinho de alumina que contém os materiais iniciais para produzir o vidro semicondutor. O sistema todo é montado em um tubo de quartzo que é colocado na região central, dentro das espiras do forno.

Na figura 2.5.1 mostra-se o sistema de fusão utilizado na preparação dos vidros dopados com o semicondutor de *PbTe*. Com o propósito de homogeneizar o fundido para assim conseguir vidros de melhor qualidade, durante a fusão usamos o método do cadinho acelerado.

Neste método o sistema de fusão foi montado sobre um dispositivo eletrônico que faz com que todo o sistema gire com movimento oscilatório com uma frequência de 50 ciclos/seg. O sistema de aceleração do cadinho é ligado 5 minutos após atingir a temperatura de fusão e desligado só no final da fusão. O movimento oscilatório faz com que se produza no fundido o chamado *fluxo de*

*Ekman*. Isto é, um fluxo radial dentro de uma estreita camada horizontal, se apresenta quando existe uma diferença de velocidades de rotação quer estacionária ou transitória, entre um meio hidrodinâmico e uma fronteira mais ou menos sólida, sendo tal camada aproximadamente perpendicular ao eixo de rotação.



**Fig. 2.5.1** Sistema de fusão por rf.

Desta forma em condições de espiralamento ascendente ou descendente, as camadas de Ekman formam-se acima do fundo do recipiente e abaixo da superfície livre do líquido. Deste modo, através da presença do fluxo de Ekman é possível a eliminação de bolhas e a homogeneização do fundido e com isso, garantindo a mesma composição no *bulk* do vidro líquido.

**Tabela 2.5.1** Parâmetros da fusão das matrizes Borosilicatos

Matriz	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Qualidade Óptica
BSZK	1350	20	~ 133
BSZNP	1200	30	~ 117
PPZK	1000	20	~100
TBZPC	950	30	~95

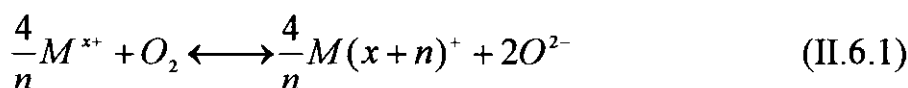
O controle da temperatura em função da potência fornecida ao sistema de fusão, foi feito através de uma curva de calibração que construímos com a ajuda de um pirômetro, antes de cada fusão. Seguindo os passos anteriores determinamos uma temperatura de fusão para cada matriz. Na tabela 2.5.1 mostra-se os resultados.

A alta temperatura requerida para a fusão da matriz BSZK obriga-nos a utilizar maiores taxas de aquecimento e o menor tempo possível na fusão do vidro; de outro modo, seria difícil reter os dopantes na matriz. Por outro lado, o maior tempo utilizado na fusão da matriz BSZNP, sem que isto afete a retenção dos dopantes é uma consequência da composição da matriz.

A menor taxa de aquecimento ministrada ao sistema de fusão permite maior reatividade dos compostos, que combinada com o relativo maior tempo de fusão da matriz BSZNP leva à obtenção de um vidro de boa qualidade óptica. As condições estabelecidas na tabela 2.5.1 para essas matrizes não podem ser exageradas porque isto impossibilitaria o desenvolvimento de estruturas nanocristalinas no vidro.

## II.6 Fusão, Síntese e Controle da Atmosfera Para a Obtenção de Vidros Dopados com PbTe.

Para a obtenção do vidro dopado com semicondutor, é necessário fazer a fusão em atmosfera redutora. Embora não tenha sido possível neste experimento, fazer um controle quantitativo das condições atmosféricas dentro da câmara de fusão, nós procuramos, estabelecer qualitativamente, as condições de equilíbrio na atmosfera de fusão, de tal forma que se evite a evaporação dos dopantes durante a fusão e também a criação de estados de oxi-redução de equilíbrio que permita a não oxidação dos íons  $Pb^{2+}$  e  $Te^{2-}$ . Os possíveis estados de oxidação de um elemento  $M$  são descrito pela relação[18]:



onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na mudança de valência e  $x^+$  representa a valência original. Portanto, se o oxigênio disponível na atmosfera de fusão for controlado a um nível desejado, a quantidade de espécies oxidadas e reduzidas podem ser controladas em princípio, a qualquer nível desejado.

Para levar a cabo esta parte de nosso trabalho, utilizamos mantas de grafite que foram colocadas dentro e sobre a câmara de fusão (cadinho de grafite), criando-se uma atmosfera de  $CO_2$ .

Estas mantas além, de facilitar o acoplamento da rádio-frequência para produzir a fusão indireta, comportam-se como fonte de carbono, uma vez que começam a ser queimadas. A presença do carbono permite o controle da pressão de oxigênio, de modo que seja possível obter os elementos dopantes nos estados de oxidação necessários para o posterior desenvolvimento dos *quantum dots*. Finalizada a fusão, o vidro é obtido utilizando-se a técnica de resfriamento rápido (*quenching*), colocando o fundido entre duas chapas de aço inoxidável.

Observamos que o fundido da matriz BSZNP apresenta uma viscosidade relativamente baixa o que facilitou a síntese do vidro semiconductor. Ao contrário da matriz BSZNP a viscosidade da matriz BSZK é relativamente alta.

Por outro lado, observamos que a fusão em atmosfera muito redutora, reduz as possibilidades de obter estruturas nanocristalinas. Isto pode ser explicado considerando que nesta circunstância, a matriz perde seu caracter básico e abaixa seu grau de polarizabilidade pela ausência de íons  $O^{2-}$ , tornando-se incapaz de reter os elementos dopantes.

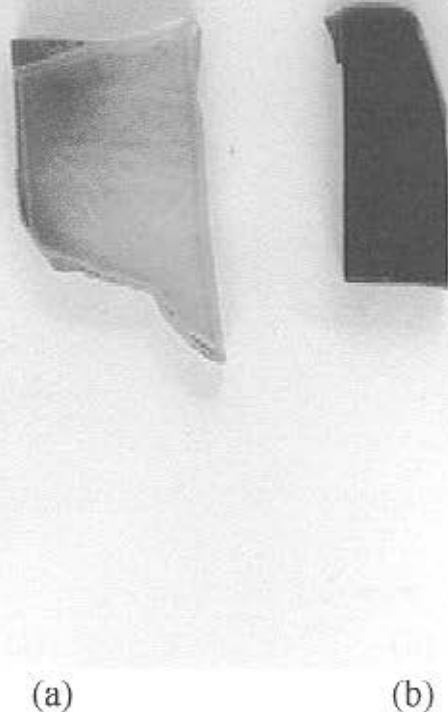
Em uma fusão com atmosfera oxidante (ao ar), são produzidos estados de oxidação não desejados e são muito maiores as probabilidades de obter um alto grau de oxidação dos elementos dopantes impossibilitando-se o posterior desenvolvimento dos *quantum dots*.

Realizando nossos testes, encontramos um termo intermediário das condições redutoras da atmosfera de fusão, através do qual é possível desenvolver estruturas nanocristalinas do semiconductor na matriz BSZPN. Neste caso são exigidos tratamentos térmicos mais complexos para o desenvolvimento dos *quantum dots* de  $PbTe$ . Isto acontece quando produz-se um desvio da atmosfera “ideal” para o lado menos redutor, ao se reduzir o número de mantas utilizadas na fusão com atmosfera “ideal”.

A síntese do vidro fosfato dopado com o semiconductor de  $PbTe$  foi realizada fundindo inicialmente os compostos que formam parte da matriz à temperatura de 1200 °C durante 2 horas, a seguir o vidro obtido foi pulverizado e misturado com 5 % de  $PbTe$ , esta mistura foi fundida a 1000 °C durante 20 minutos e finalmente resfriada rapidamente entre duas chapas de aço inoxidável.

## II.7 Tratamentos Térmicos e Desenvolvimento dos Quantum Dots de PbTe

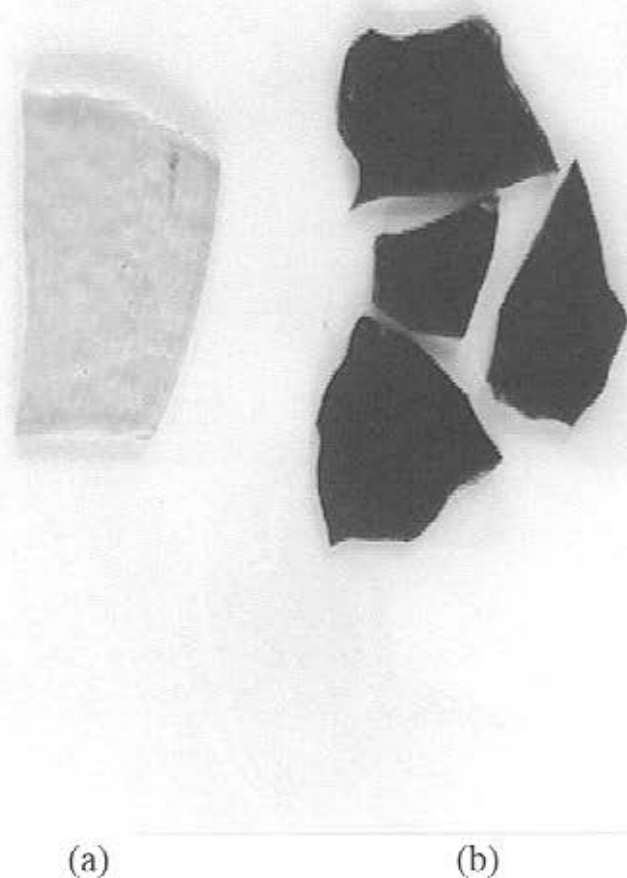
Os processos cinéticos envolvidos no desenvolvimento de nanoestruturas semicondutoras (ou *quantum dots*) em uma matriz vítrea são de grande importância, já que a obtenção de um sistema com características típicas de confinamento quântico é possível só através do controle das dimensões dessas estruturas.



**Fig. 2.7.1** Matriz BSZK (a) “As cast” (b) tratada a 670 °C

A precipitação e desenvolvimento dessas estruturas é uma consequência direta do tratamento térmico ao qual esses materiais são submetidos. O processo é controlado pela difusão dos íons de  $Te^{2-}$  e  $Pb^{2+}$  e realiza-se na faixa de temperaturas entre a temperatura de transformação (ou transição) vítrea e a temperatura de fusão[19].

No caso da matriz BSZK, as temperaturas do tratamento foram estabelecidas entre 600 °C e 670 °C, com tempos que variam entre 5 minutos e 5 horas. Na matriz BSZPN, as temperaturas de tratamento encontram-se na faixa de 510 °C e 550 °C e a duração do tratamento varia entre 30 minutos e 43 horas. Nas figura 2.7.1 e 2.7.2 se mostra as matrizes BSZK e BSZPN respectivamente.



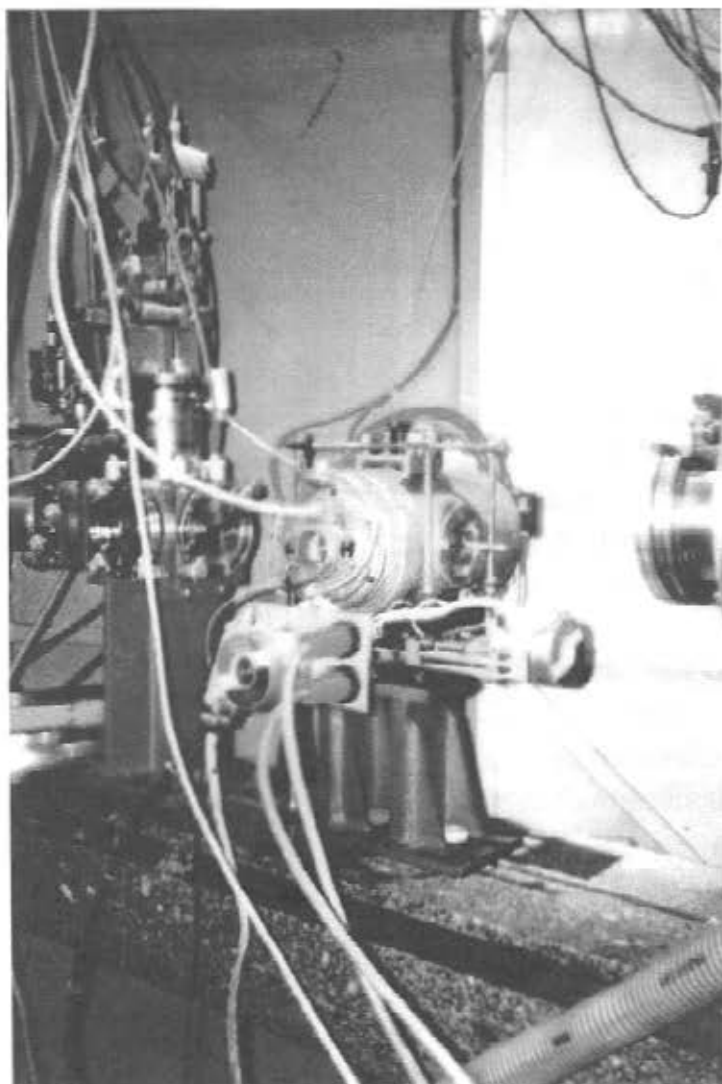
*Fig. 2.7.2 Matriz BSZPN (a) "As cast" (b) tratada a 510 °C*

A matriz fosfato FPZK dopada com *PbTe* foi submetida a diferentes tratamentos térmicos, sendo o mais bem "sucedido" o realizado à temperatura de 450 °C durante 5, 10 e 30 minutos.



## II.8. Câmara de Alta Temperatura Para as Medidas de Espalhamento de Raios-X em Baixos Ângulos

O equipamento para observação "*in situ*" do espalhamento de raios-x em baixo ângulo durante o processo de desenvolvimento dos *quantum dots*, foi projetado e construído especialmente para este propósito[20]. Na figura 2.8.1 mostra-se o sistema utilizado para as medidas SAXS.



**Fig. 2.8.1** Câmara de alta temperatura para as experiências SAXS

A câmara de alta temperatura consiste de, um núcleo de aquecimento de aço inoxidável AISI 310 com isoladores de alumina ( 96% ), resistência de fio kantal A1 com diâmetro de 0,90 mm. A câmara pode ser aquecida até 1000 °C

com uma taxa de 65 °C/min, controlada por um computador. O sistema foi refrigerado com um fluxo de água (0.5 lt / min).

Para realizar as medidas “*in situ*” inicialmente se aquece a câmara até a temperatura de trabalho e uma vez estabilizada, o porta amostra é introduzido na câmara. A medida SAXS se realiza de tempo em tempo deixando passar o feixe de radiação pela amostra enquanto um sistema detector registra a intensidade de luz espalhada em função do ângulo de espalhamento.

## II.9 Técnicas de Caracterização

Foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização para a análise das propriedades físicas dos vidros produzidos neste trabalho:

1. As medidas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram realizadas em um microscópio do tipo JEOL JSM – 5800LL. Com voltagem de 25Kv e vácuo de  $10^{-5}$  Torr.
2. As medidas da temperatura de transição vítrea e de amolecimento foram realizadas em um analisador termomecânico Shimadzu TMA-50; a temperatura da amostra foi medida por intermédio de um detector do tipo LVDT à taxa de 10 °C/min com uma carga constante de 2,5 g.
3. As medidas pela análise térmica diferencial (DTA) foram efetuadas em um termoanalisador Shimadzu DTA-50; todas as medidas foram realizadas em atmosfera de argônio (20 ml/min) com aproximadamente 30 mg da amostra (*bulk*), em cadinho de alumina tendo como referência um outro cadinho de alumina vazio com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.
4. As medidas de microscopia eletrônica por transmissão (TEM) foram realizadas em um microscópio eletrônico por transmissão de alta resolução JEOL JEM4000EX (400 Kv)
5. As medidas SAXS foram realizadas na estação D24 do laboratório de luz síncroton de LURE, Orsay, França. Nesta estação o feixe é focalizado horizontalmente e monocromatizado por meio de um cristal de silício. O comprimento de onda do feixe de raios-x foi de  $\lambda = 1.60 \text{ \AA}$ . As amostras foram submetidas a uma temperatura constante de 650 °C ( $\pm 1 \text{ °C}$ ) utilizando-se uma câmara de alta temperatura durante o estudo SAXS “*in situ*”. A intensidade de espalhamento  $I(q)$  foi medida como uma função do módulo do vetor de espalhamento  $q$  usando-se um detetor de raios-X unidimensional na posição mais sensitiva; a contagem de tempo para cada espectro SAXS foi de 300 s e as medidas foram repetidas a cada 500 s aproximadamente.

6. Os espectros de absorção óptica entre 600-2500 nm foram obtidos por intermédio de um espectrofotômetro Perkin-Elmer  $\lambda 9$  à temperatura ambiente.

## II.10 Referências

- [1] N.F. Borrelli and D.W. Smith; *J. Non-Cryst. Solids*; 180(1994)25
- [2] A. I. Ekimov; *J. Lumin*; 70(1996)1.
- [3] U. Woggon and S. V. Gaponenko; *Phys. Stat. Sol. (b)*; 189(1995)285.
- [4] N. F. Borrelli, D. W. Hall, H. J. Holland and D. W. Smith; *J. Appl. Phys.*; 61(1987)5399.
- [5] B. G. Potter and J. H. Simmons; *J. Appl. Phys.*; 68(1990)1218.
- [6] S. A. Gurevich, A. I. Ekimov, I. A. Kudriavtsev, O. E. Lublinskaya, A. V. Osinskii, A. S. Usikov and N. N. Faleev; *Sov. Phys. Semicond.*; 28(1994)486.
- [7] A. I. Ekimov, S. A. Gurevich, I. A. Kudriavtsev, O. E. Lublinskaya, A. Merkulov, A. V. Osinskii, M. Vatrik, M. Gandaïs and Y. Wang; *J. Cryst. Growth*; 151(1995)38.
- [8] K. Tsunetomo, S. Ohtsuka, T. Koyama, S. Tanaka, F. Sasaki and S. Kobayashi; *Nonlinear Opt.*; 13(1995)109.
- [9] W. A. Weyl; "Coloured Glasses"; Society of Glass Technology,
- [10] A. Dietzel; *Glastechn. Ber.*; 22(1948)42.
- [11] J. Zarzycki, "Glasses and the Vitreous State" Cambridge Solid State Science Series, Cambridge University Press, 1991.
- [12] H. Salmang; "Fundamentos Físicos-Químicos de la Fabricación del Vidrio"; Ed. Aguilar, Madrid, 1962.
- [13] Y. Hasegawa and S. Kawakubo; *Glastechn. Ber.*; 30(1957)332.
- [14] Y. B. Peng and D. E. Day; *Glass Technol.*; 32(1991)166.
- [15] S. N. Salamana and H. A. El-Batal; *J. Non-Cryst. Solids*; 168(1994)179.
- [16] H. S. Liu, P. Y. Shih and T. S. Chin; *Phys. Chem. Glasses*; 37(1996)227.
- [17] J. E. Stanworth; *J. Soc. Glass Technol.*; 36(1952)217.
- [18] J. Hlavac, "The Technology of Glass and Ceramic, An Introduction", Glass Science and Technology 4, Elsevier, 1983.
- [19] U. Woggon and S. V. Gaponenko; *Phys. Stat. Sol.*; 189(1995)285.
- [20] O. Bagnato and N. V. Augusto, *LNLS Technical Report*, N° 03/92

## Capítulo III

### III.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos através das diferentes técnicas de caracterização que foram utilizadas neste trabalho de tese.

A análise termomecânica (TMA) e a análise térmica diferencial (DTA), permitiram estabelecer as características dos tratamentos térmicos usados para o desenvolvimento dos *quantum dots* de *PbTe*.

As medidas de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram avaliadas de modo qualitativo para detectar a presença dos íons que fazem parte do semicondutor na matriz vítrea.

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) permitiu avaliar qualitativamente a formação dos *quantum dots* de *PbTe* na matriz hospedeira.

Com as medidas SAXS “*in situ*”, foi possível determinar a forma dos *quantum dots*, a distribuição de tamanhos e o mecanismo que caracteriza o desenvolvimento dos *quantum dots* de *PbTe*.

As medidas de absorção óptica permitiram avaliar os efeitos de confinamento quântico e distribuição de tamanho.

Finalmente, combinado as medidas SAXS e de absorção óptica e o modelo hiperbólico de Wang et. Al.[1] elaboramos uma curva padrão para calcular o tamanho dos *quantum dots* e com este resultado, estimamos o coeficiente de difusão e a energia de ativação que caracteriza o mecanismo de desenvolvimento dos *quantum dots* de *PbTe* para as matrizes BSZK e BSZPN.

### III.2 Medidas Térmicas

A análise térmica, consiste na aplicação de um grupo de técnicas, através das quais é possível medir, em função da temperatura, uma determinada propriedade física ou tipo de reação de um material, enquanto este, é submetido a um programa de temperatura[2].

A análise térmica diferencial (DTA) e a análise termomecânica (TMA) formam parte deste grupo e são as técnicas mais simples usadas na análise térmica de vidros[3].

Como as temperaturas de crescimento dos *quantum dots* semicondutores são controladas pelas propriedades da matriz hospedeira, o estudo das mudanças nas propriedades térmicas nos vidros dopados, aplicando as técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e análise termomecânica (TMA), nos

permitiram estabelecer as temperaturas dos tratamentos mais apropriadas para o desenvolvimento dos *quantum dots* com uma estreita distribuição de tamanho.

### III.2.1 Medidas Termomecânicas (TMA)

Os analisadores TMA usualmente são usados em três modos de operação: modo de penetração, de extensão e flexão.

Nas medidas de penetração se incluem medidas em função da temperatura da expansão (ou contração) de uma amostra sobre a qual é aplicada uma pequena carga.

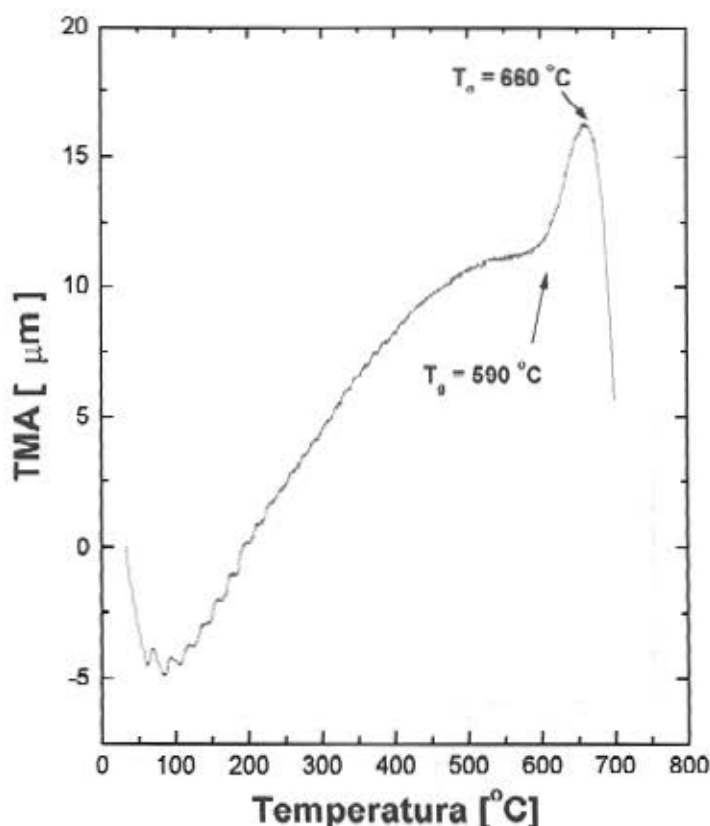
No TMA a medida da expansão acontece quando a pressão exercida sobre a amostra por um haste (ou prove), pode ser controlada com exatidão, de modo que, a deformação da amostra, submetida a aquecimento e sobre a qual se aplica uma carga conhecida é monitorada pelo detector LVDT[3].

A aplicação mais direta do modo de expansão TMA, consiste na avaliação do coeficiente de expansão, a temperatura de transição vítrea  $T_g$  e a temperatura de amolecimento  $T_a$  (ou *softening dilatométrico*).

Quando uma amostra é aquecida, normalmente se expande e isto é detectado como uma curva reta inclinada com duas descontinuidades.

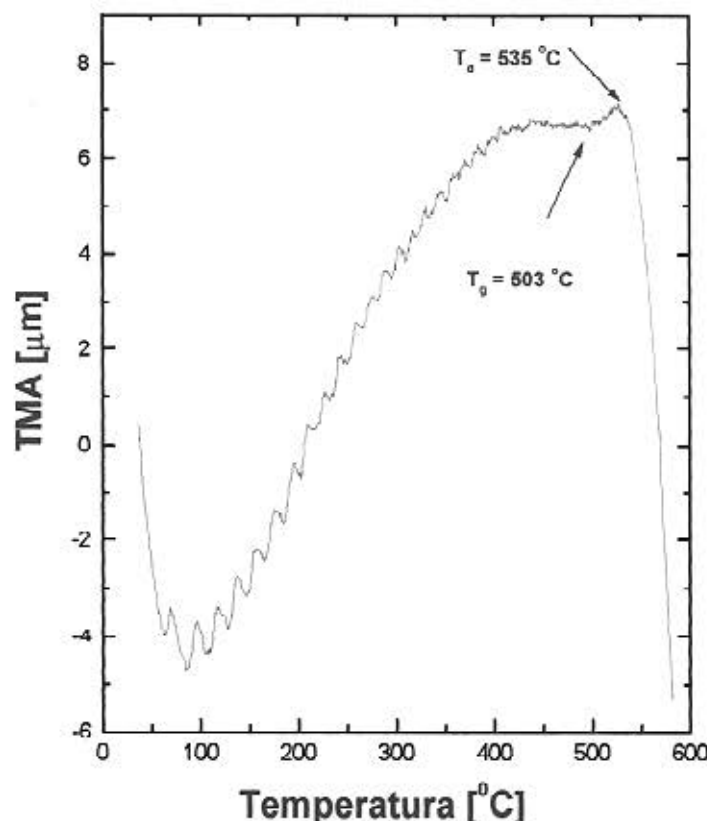
Esta curva mostra as variações do comprimento com a temperatura ou tempo, de modo que o gradiente da curva é proporcional ao coeficiente de expansão do material. Nesta curva a temperatura de transição vítrea se manifesta como uma transição de primeira ordem e pode ser observada na primeira descontinuidade da curva e o ponto máximo da segunda descontinuidade na região de maior temperatura define a temperatura de amolecimento[3].

Nossas medidas TMA foram realizadas utilizando pedaços da matriz vítrea de aproximadamente 1.5 mm de espessura com uma área de seção transversal de 1 mm<sup>2</sup>; sobre as amostras foi aplicado uma carga constante de 2.5 gramas. A medidas foram realizadas com taxa de 10 °C/min.



**Fig 3.2.1.** Termograma dilatométrico TMA da matriz BSZK

Na figura 3.2.1 mostra-se o termograma dilatométrico TMA da matriz BZSK. Neste gráfico, utilizando o método de “*interseção das tangentes*” foram determinadas a temperatura de transição vítrea  $T_g = 590\text{ }^{\circ}\text{C}$  e a temperatura de *softening* dilatométrico  $T_d = 660\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Fig 3.2.2.** Termograma dilatométrico TMA da matriz BSZPN

A figura 3.2.2 mostra o termograma dilatométrico TMA da matriz BZSPN. Como no caso anterior, desta curva foram determinados a temperatura de transição vítrea  $T_g=503^{\circ}\text{C}$  e a temperatura de *softening* dilatométrico  $T_d=535^{\circ}\text{C}$ .

### III.2.2 Medidas de Análise Térmica Diferencial (DTA)

Nas medidas DTA, se mede o calor liberado (ou absorvido) pela amostra, ou a diferença em temperaturas  $\Delta T$  entre a amostra e a referência, enquanto, ambas são submetidas ao mesmo programa de aquecimento.

O DTA é principalmente usado para detectar eventos térmicos e caracteriza-los qualitativamente como endotérmicos (absorvem calor) ou exotérmicos (liberam calor), reversíveis ou irreversíveis, transições de primeira



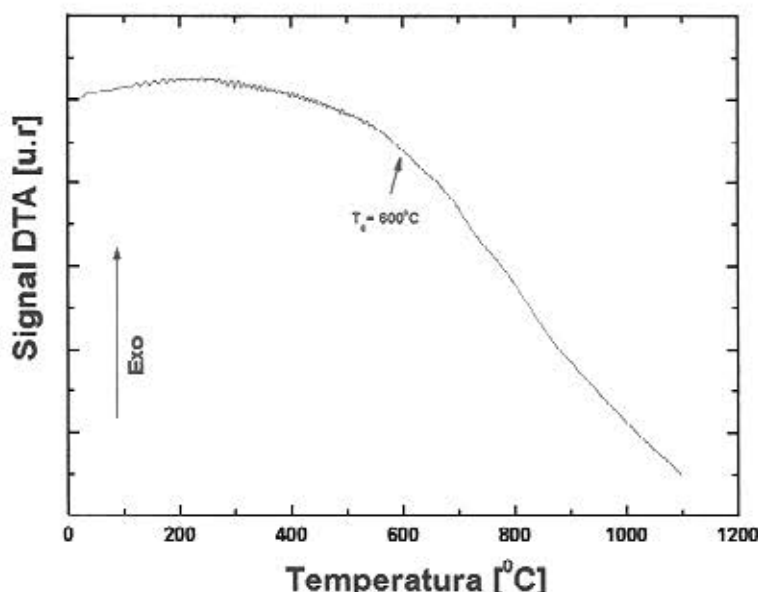
ordem ou ordem superior, etc. Nas medidas DTA, geralmente se determina com exatidão a temperatura do evento registrado.

No estudo dos processos de cristalização controlada de vidros, o método DTA proporciona uma primeira orientação para avaliar as propriedades de cristalização do vidro ou qualquer outro processo que resulte por efeito térmico[5].

Na curva DTA típica de um vidro, o primeiro mínimo é relacionado com a temperatura de transição vítrea, o seguinte evento exotérmico corresponde à separação de alguma fase cristalina e a fusão dessa fase se manifesta como um outro evento endotérmico na região de maior temperatura[5].

As medidas foram realizadas aproximadamente 40 mg da amostra em forma *bulk*. O aquecimento foi realizado com taxa de 10 °C/min, desde a temperatura ambiente até 1000 °C.

Na figura 3.2.3, mostra-se o termograma DTA da matriz BSZK. Levando em conta o critério de “*inicio de evento*” para definir as temperaturas características do vidro, na curva DTA da figura 3.2.3 observamos uma ligeira mudança endotérmica associada com a temperatura de transição vítrea em torno de 600 °C. A evidência desta mudança é confirmada pela medida de expansão térmica nesta matriz. O valor da temperatura de transição vítrea dado pela expansão térmica ( $T_g = 590$  °C) concorda aproximadamente com o valor de  $T_g$  obtido com base na curva DTA.



**Fig 3.2.3.** Termograma DTA da matriz BSZK

A ausência de picos exotérmicos indica que a matriz BSZK apresenta uma baixa taxa de devitrificação[6]; isto faz com que esta matriz seja resistente à cristalização em uma longa faixa de temperatura.

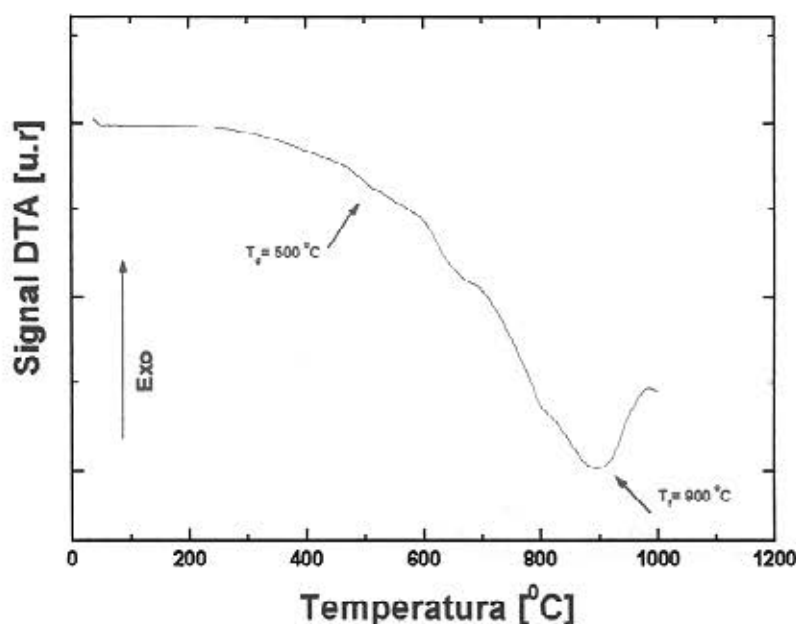
Por outro lado, na curva DTA, não é observado o evento endotérmico associado à fusão. Isto se deve ao fato que a fusão ocorre acima dos 1000 °C.

Na figura 3.2.4, mostra-se o termograma DTA da matriz BSZPN. Seguindo a mesma análise, como no caso anterior, o evento endotérmico associado à temperatura de transição vítrea é observado em torno de 500 °C. Isto é confirmado pela medida de expansão térmica ( $T_g=503\text{ °C}$ ).

O termograma DTA da matriz BSZPN, não apresenta eventos exotérmicos e com isso, a matriz revela sua alta resistência à devitrificação.

O evento endotérmico em torno de 900 °C indica que a fusão deste vidro ocorre aproximadamente nesta temperatura.

Em conclusão a análise térmica diferencial, tem nos revelado que as matrizes BSZK e BSZPN são altamente resistentes à devitrificação em uma longa faixa de temperatura. Esta propriedade é muito útil para a fabricação de dispositivos.



**Fig 3.2.4.** Termograma DTA da matriz BSZPN

Com base nas medidas TMA e DTA, as temperaturas de transição vítrea  $T_g$  e de *softening* dilatométrico  $T_d$  das respectivas matrizes, foram utilizadas

como referências para determinar a faixa de temperaturas e os tempos do tratamento a utilizar para o desenvolvimento dos *quantum dots* de *PbTe* em cada matriz

*Tabela 3.2.1. Tratamentos térmicos utilizados para o desenvolvimento dos quantum dots de PbTe na matriz BSZK.*

<b>Matriz : BSZK</b>					
<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Tempo [min]</b>				
600	60	120	180	300	-
620	30	60	120	180	300
650	5	10	30	60	120
670	10	20	30	-	-

Na tabela 3.2.1 e 3.2.2 indica-se as temperaturas e tempos utilizados para cada matriz neste trabalho.

*Tabela 3.2.2 Tratamentos térmicos utilizados para o desenvolvimento dos quantum dots de PbTe na matriz BSZPN.*

<b>Matriz : BSZPN</b>					
<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Tempo [min]</b>				
510	600	960	1200	2040	2580
520	60	120	190	245	300
535	60	105	150	200	300
550	30	45	60	120	-

### III.3 Microscopia Eletrônica

A microscopia eletrônica é uma técnica que permite obter uma imagem com a ajuda dos elétrons que são refletidos ou emitidos quando um feixe destes passa através de uma amostra.

Os feixes eletrônicos são formados por sistemas eletro-ópticos que utilizam “lentes” magnéticas ou eletrostáticas e a imagem obtida é registrada sobre uma tela luminescente, filmes fotográficos ou outros tipos de detectores sensíveis aos elétrons com dispositivos para memorizar e amplificar a imagem.

Algumas das características básicas que a microscopia oferece são[7]:

- a) A possibilidade de se obter uma ampliação suficientemente grande e resolução até o nível atômico para a observação direta dos objetos.
- b) A informação eletro-óptica do objeto pode ser complementada por outros dados obtidos através das interações dos elétrons com a matéria, em particular com os dados da difração dos elétrons. A cristalografia e outras características dos defeitos em cristais podem ser estudadas analisando o contraste da imagem.
- c) Há possibilidade de se estudar a composição química local da amostra com ajuda da análise espectral da radiação-x excitada pelo feixe de elétrons.
- d) Há possibilidade de se observar o relevo da superfície e a análise de catodo-luminescência, elétrons secundários, etc., especialmente na microscopia de Varredura.

A seguir, faremos uma breve descrição das duas técnicas de microscopia utilizadas neste trabalho (SEM e HRTEM) e comentaremos os resultados obtidos.

#### III.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A microscopia eletrônica de Varredura (SEM) é um dos mais importantes instrumentos eletro-óptico para a investigação de amostras *bulk*. Nesta técnica, um sistema condensador focaliza um feixe eletrônico muito fino sobre uma pequena área da amostra. Um sistema especial de deflexão examina a superfície da amostra com o feixe eletrônico enquanto os elétrons refletidos são detectados.

O contraste observado depende da natureza da amostra, o tipo de interação detectada, o número de elétrons envolvidos e as características do transdutor. Isto permite que o microscópio de Varredura opere em modos diferentes, particularmente no modo raios-x. Se a radiação emitida quando a amostra é examinada pelo feixe de elétrons pode ser monitorada, o microscópio trabalha como um microanalisador de raios-x. De tal modo que, se o comprimento de

onda da radiação-x, característico de um determinado elemento é selecionado, a microscopia permite observar a distribuição deste elemento através da área da amostra e quando esta emite diferentes comprimentos de onda então é possível obter informação analítica sobre a composição elementar da amostra. Esta idéia é a base da técnica de análise de energia de raios-x dispersiva (EDX)[8].

As figuras 3.3.1, 3.3.2, 3.3.3 e 3.3.4, mostram os espectros de energia dispersiva das matrizes BSZK, BSZPN, PPZK e TBZPC, respectivamente e na tabela 3.3.1 se mostram as principais linhas características dos elementos e a energia associada a elas que aparecem nos espectros de energia dispersiva.

**Tabela 3.3.1.** Energia (eV) das linhas características que aparecem nos espectros de energia dispersiva para cada elemento

Elemento	Linhas Características								
	K		L				M		
	K <sub>α</sub>	K <sub>β</sub>	L <sub>α</sub>	L <sub>β1</sub>	L <sub>β2</sub>	L <sub>β3</sub>	M <sub>α</sub>	M <sub>β</sub>	M <sub>γ</sub>
B	185								
O	539		986						
Zn	8617	9575	10451						
Na	1041								
Al		1553							
Si	1740								
P	2014								
Pb			10452	12625			2346	2443	2653
Cd			3134						
K	3312	3591							
Te			3759	4030	4302	4614			

O espectro de energia dispersiva para cada matriz tem sido devido em duas regiões; A primeira região na faixa de 0 a 8000 eV e a segunda região na faixa de 8000 a 14000 eV.

O espectro de energia dispersiva da matriz BSZK (fig. 3.3.1) é caracterizado pelas seguintes linhas:

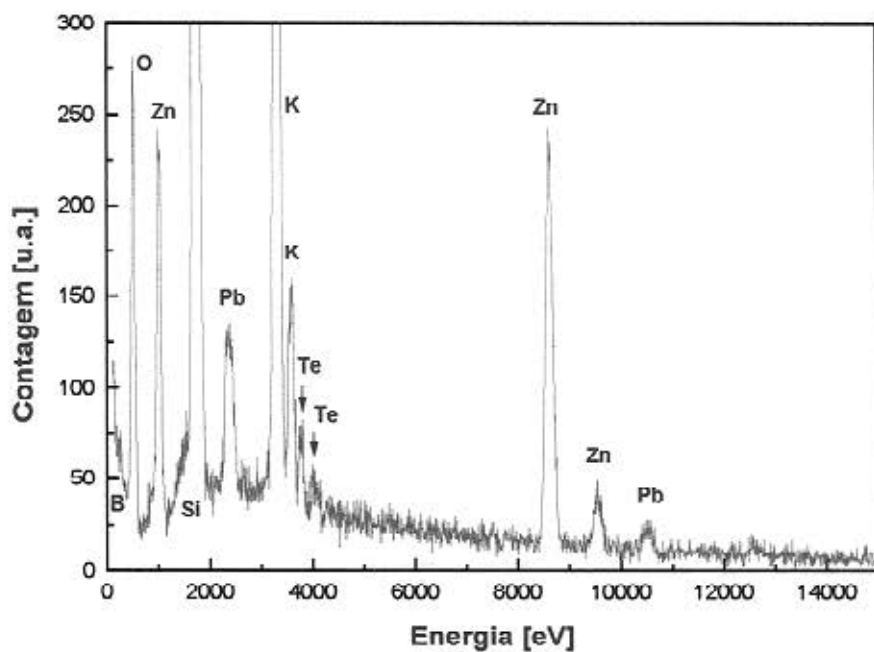
Região 1 : BK<sub>α</sub>, OK<sub>β</sub>, ZnL<sub>α</sub>, SiK<sub>α</sub>, PbM<sub>α</sub>, KK<sub>α</sub>, KK<sub>β</sub>, TeL<sub>α</sub> e TeL<sub>β1</sub>

Região 2 : ZnK<sub>α</sub>, ZnK<sub>β</sub> e PbL<sub>α</sub>

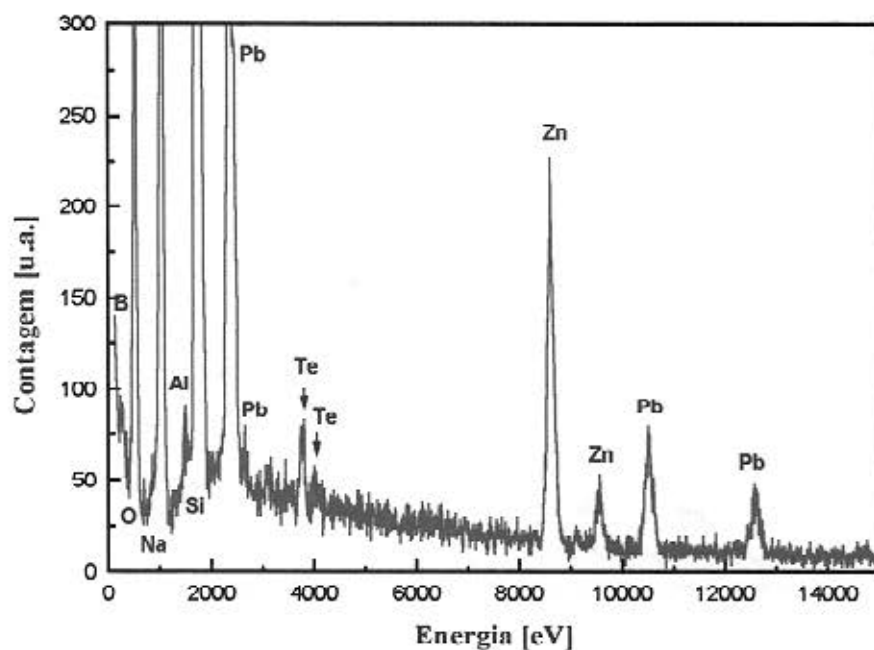
No caso do espectro de energia dispersiva da matriz BSZPN (fig 3.3.2) as linhas características são:

Região 1 : BK<sub>α</sub>, OK<sub>β</sub>, NaK<sub>α</sub>, AlK<sub>β</sub>, SiK<sub>α</sub>, PbM<sub>α</sub>, PbM<sub>γ</sub>, TeL<sub>α</sub> e TeL<sub>β1</sub>

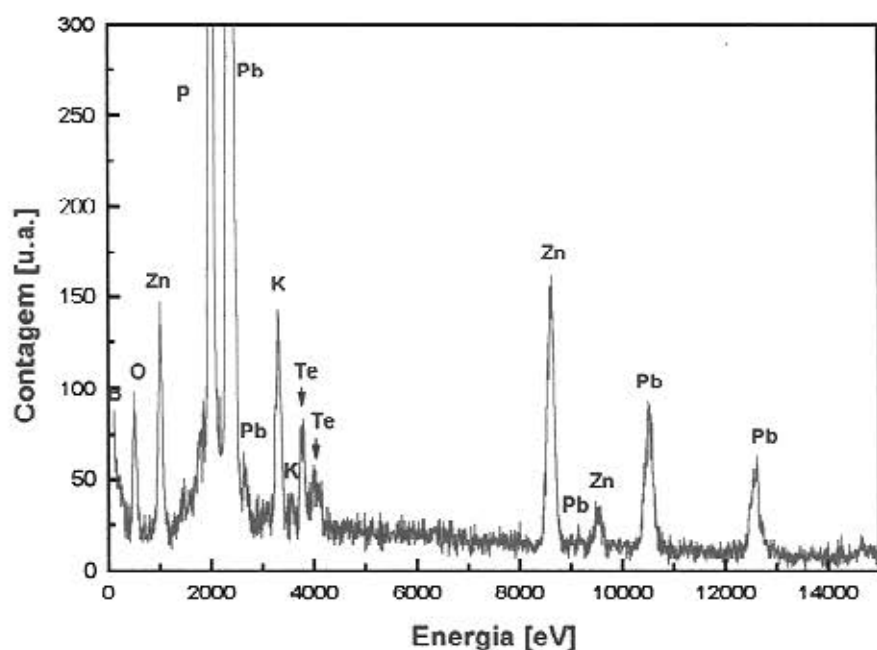
Região 2 : ZnK<sub>α</sub>, ZnK<sub>β</sub> PbL<sub>α</sub> e PbL<sub>β</sub>



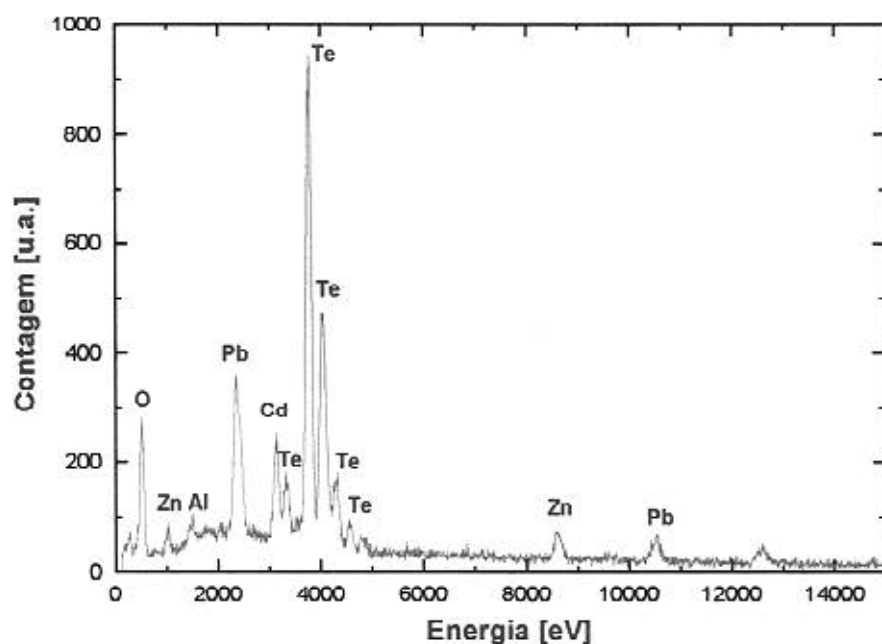
*Fig. 3.3.1 Espectro de energia dispersiva da matriz BSZK*



*Fig. 3.3.2 Espectro de energia dispersiva da matriz BSZPN*



*Fig. 3.3.3 Espectro de energia dispersiva da matriz PPZK*



*Fig. 3.3.4. Espectro de energia dispersiva da matriz TBZPC*

Para o espectro de energia dispersiva da matriz PPZK (fig. 3.3.3) as principais linhas são:

Região 1:  $BK_{\alpha}$ ,  $OK_{\beta}$ ,  $ZnL_{\alpha}$ ,  $PK_{\alpha}$ ,  $PbM_{\alpha}$ ,  $PbM_{\gamma}$ ,  $KK_{\alpha}$ ,  $KK_{\beta}$ ,  $TeL_{\alpha}$  e  $TeL_{\beta1}$

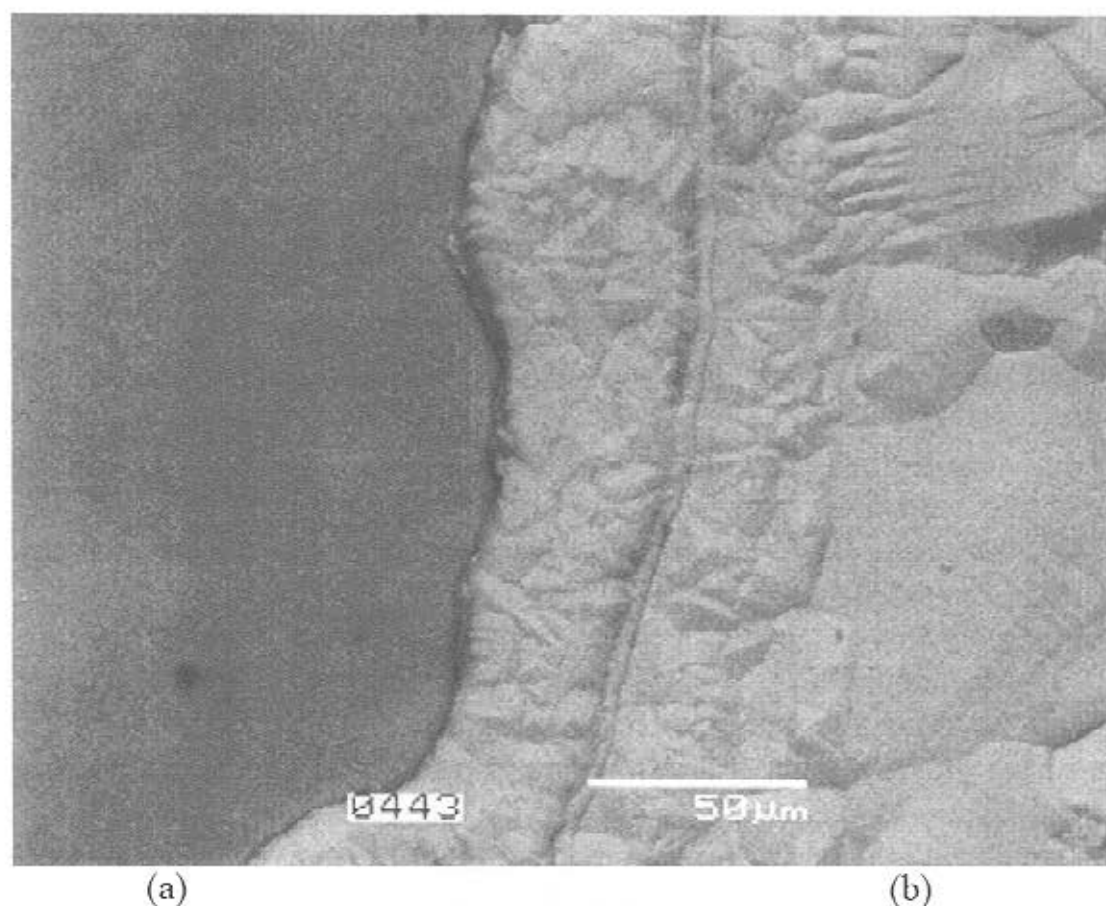
Região 2:  $ZnK_{\alpha}$ ,  $PbL_1$ ,  $ZnK_{\beta}$ ,  $PbL_{\alpha}$  e  $PbL_{\beta}$

Na matriz TBZPC (fig. 3.3.4) as principais linhas no espectro de energia dispersiva são:

Região 1 :  $OK_{\beta}$ ,  $ZnL_{\alpha}$ ,  $AlK_{\beta}$ ,  $PbM_{\beta}$ ,  $CdL_{\alpha}$ ,  $TeL_{\alpha}$ ,  $TeL_{\beta1}$ ,  $TeL_{\beta2}$  e  $TeL_{\beta7}$ ,

Região 2 :  $ZnK_{\alpha}$ ,  $PbL_{\alpha}$  e  $PbL_{\beta}$

Na figura 3.3.5 se mostra a fotografia obtida pela microscopia de varredura para a matriz TBZPC.



**Fig. 3.3.5** Micrografia SEM da matriz TBZPC (a) fase vítrea (b) fase segregada do Te Metálico.

Nesta figura pode observar-se as duas fases que se formam nesta matriz, como consequência da atmosfera de  $CO_2$  aplicada durante a fusão desta matriz. Pela forte redução do *Te* não continuamos os trabalhos experimentais com esta matriz.



### III.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

Ao contrário do método SEM, na microscopia eletrônica de transmissão (TEM), a imagem é formada pela transmissão de elétrons simultaneamente através de todos os pontos da amostra e a seção eficaz do feixe eletrônico é maior do que o tamanho da amostra.

Nos microscópios de transmissão, um sistema de lentes condensadoras de dois estágios permite variar a abertura de iluminação e a área da amostra iluminada. A distribuição da intensidade dos elétrons atrás da amostra é reproduzida com um sistema de lentes de três ou quatro estágios sobre uma tela fluorescente ou também pela exposição direta sobre uma emulsão fotográfica[7].

Como a aberração das lentes objetivas são muito grandes é necessário trabalhar com aberturas muito pequenas da lente objetiva. O contraste de campo claro é produzido pela absorção dos elétrons espalhados através de ângulos maiores do que a abertura da lente objetiva (contraste por espalhamento) ou pela interferência entre a onda espalhada e a onda incidente em um ponto da imagem (contraste de fase)[9].

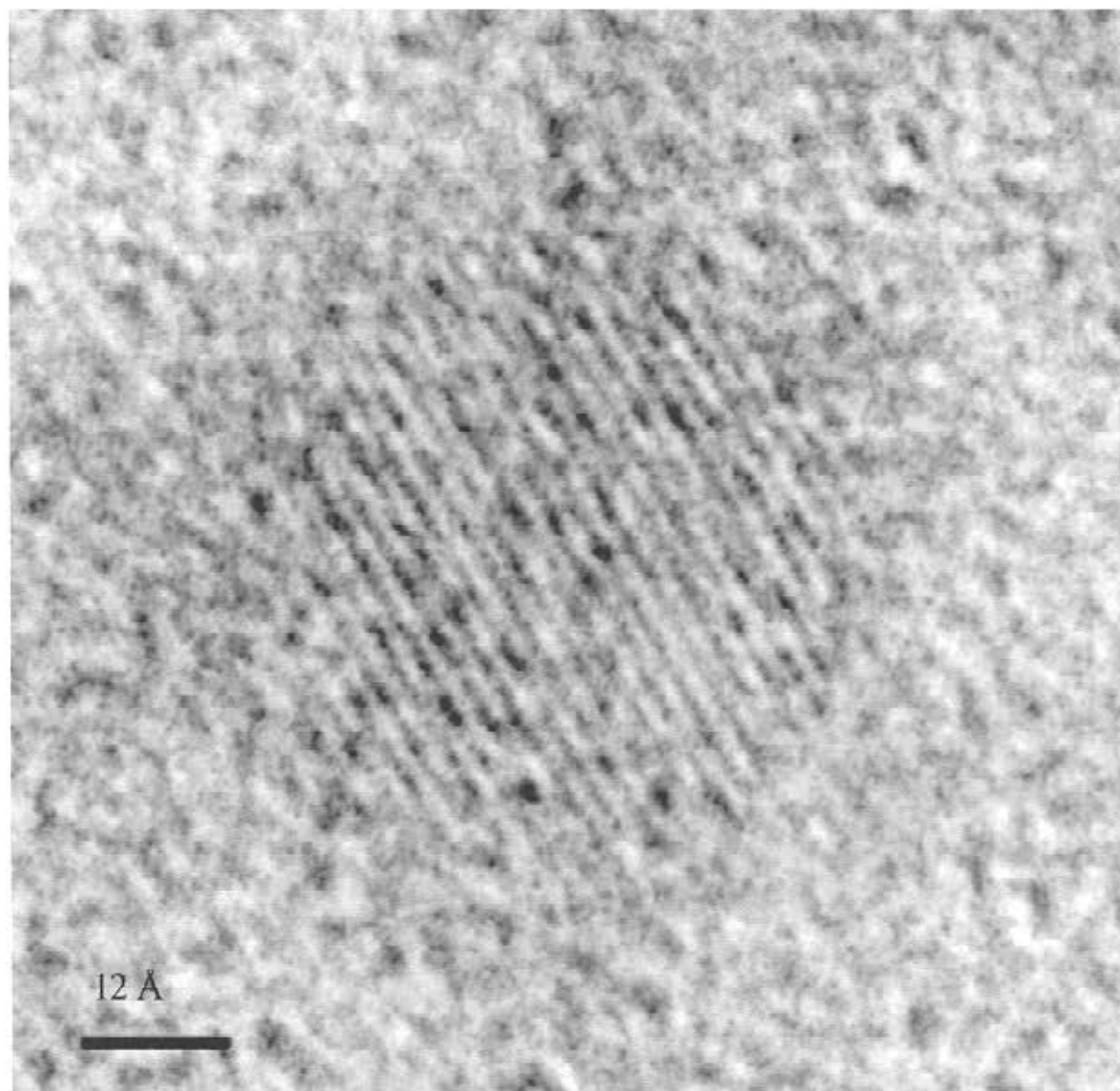
A fase das ondas de elétrons atrás da amostra é modificada pela aberração da onda da lente objetiva. Esta aberração e a energia espalhada pelo canhão de elétrons limita a transferência de contraste das altas frequências espaciais.

Como na microscopia eletrônica de transmissão os elétrons interagem fortemente com os átomos por espalhamento elástico e inelástico, este método pode fornecer alta resolução[10]. Isto se deve a que o espalhamento elástico é um processo altamente localizado na região ocupada pelo “*screened*” coulombiano de um núcleo atômico, enquanto que o espalhamento inelástico é mais difuso, espalhando-se em torno de alguns nanômetros. Muitos dos elétrons espalhados inelasticamente passam através do diafragma da objetiva no modo de campo brilhante, porém não contribuem para a formação da imagem de alta resolução porque são menos localizados do que no espalhamento elástico.

Na microfotografia da figura 3.3.5 mostramos um *quantum dot* de *PbTe* na matriz BSZK, desenvolvido quando a matriz dopada foi tratada a 650 °C durante 30 min.

A imagem cristalina é composta por franjas da rede que em geral ocorrem nas áreas escuras. As franjas da rede representam o contraste da fase originado pelo espalhamento coerente do feixe de elétrons ao passar pelo potencial periódico cristalino. A distância entre as franjas é igual a 1,9 Å e corresponde à direção 222 de uma estrutura cristalina do tipo *rocksalt*. Nesta

figura pode-se notar também que a forma esférica dos nanocristais de  $PbTe$  com um diâmetro de 50 Å.



**Fig 3.3.6** Micrografia HIRTEM de um quantum dot de  $PbTe$ . A barra corresponde a 12 Å.

### III.4 Medidas de Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS) por Luz Síncroton

O espalhamento contínuo de raios-X a baixos ângulos é determinado pelas inomogeneidades do meio através do qual passa a radiação. Em soluções diluídas de partículas sólidas, sem interação entre elas, o espalhamento é

causado pelas flutuações da densidade eletrônica no material, isto é, pela interação com regiões heterogêneas (*quantum dots*) distribuídas mais ou menos aleatoriamente no material, com densidade eletrônica diferente das regiões que as envolvem (matriz vítrea). Essa interação independe da estrutura interna da amostra, mas depende fortemente do tamanho e da forma das partículas[11]. Portanto, para um determinado sistema de partículas, é possível obter informação do tamanho, forma e distribuição de tamanho das partículas, utilizando o espalhamento de raios-X em ângulos pequenos, sempre que o tamanho das partículas se encontrar dentro da faixa apropriada (aproximadamente de 20 a 2000 Å) [12].

Os *quantum dots* de *PbTe* na matriz vítrea são eficientes espalhadores dos raios-X, por causa de sua altíssima densidade eletrônica, em comparação com a densidade eletrônica do vidro hospedeiro. Como as medidas SAXS foram realizadas “*in situ*”, a formação dos nanocristais durante o tratamento térmico introduz heterogeneidades na densidade eletrônica do vidro, que inicialmente é quase homogêneo.

Supondo um modelo simples de duas densidades eletrônicas para o *composite* nanocristal-matriz vítrea onde os nanocristais ocupam uma pequena fração do volume total, a intensidade de espalhamento é dada pela equação:

$$I(q) = I(0) \left[ 1 - \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q^2 + \dots \right] \quad (\text{III.4.1})$$

onde

$$I(0) = (\Delta\rho)^2 N \langle v^2 \rangle$$

$\Delta\rho$  é a diferença de densidades eletrônicas entre os nanocristais e a matriz.

$N$  representa o número de partículas por unidade de volume.

$\langle v^2 \rangle$  é a média do quadrado do volume dos nanocristais.

$\langle R_g^2 \rangle$  é o raio de giração das partículas ou nanocristais

O vetor de espalhamento  $q$  é definido como:

$$q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (\text{III.4.2})$$

de modo que, para ângulos pequenos , temos  $\varphi = 2\theta$  , o que leva a:

$$q = \frac{2\pi\varphi}{\lambda} \quad (\text{III.4.3})$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente.

Em um sistema monodispersivo, a intensidade de espalhamento  $I(q)$  depende do raio de giração, que é definido como [11]:

$$\langle R_g \rangle^2 = \frac{\int r^2 \rho(r) dv}{\int \rho(r) dv} \quad (\text{III.4.4})$$

onde  $\rho(r)$  é a função de densidade eletrônica. Para partículas homogêneas de forma esférica ( $\rho(r) = \rho$ ), o raio de giração  $R_g$  se expressa como:

$$\langle R_g \rangle = \left(\frac{3}{5}\right)^{1/2} R_G \quad (\text{III.4.5})$$

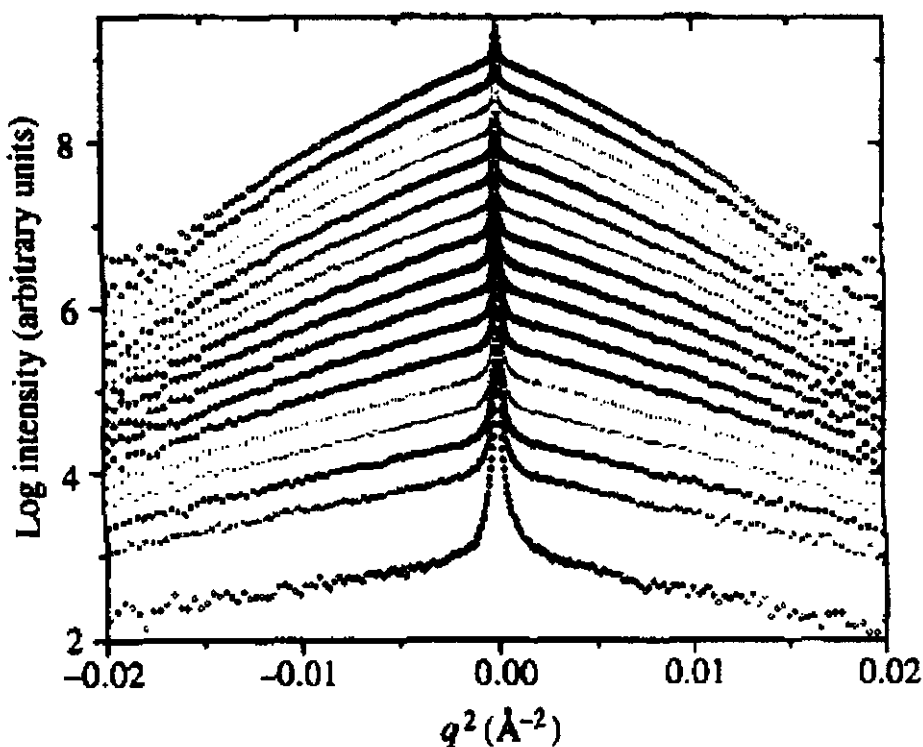
onde  $R_G$ : raio de Guinier.

Então a aproximação de Guinier [11] que é válida no limite de  $q$  pequenos, consiste em substituir a expansão em série na equação (III.4.1) por uma função exponencial, isto é:

$$I(q) = I(0) \exp \left[ \frac{-\langle R_g \rangle^2 q^2}{3} \right] \quad (\text{III.4.6})$$

Na prática, a equação de Guinier é válida também em uma longa faixa de valores de  $q$ , quando as partículas são idênticas ou apresentam uma estreita distribuição de tamanho.

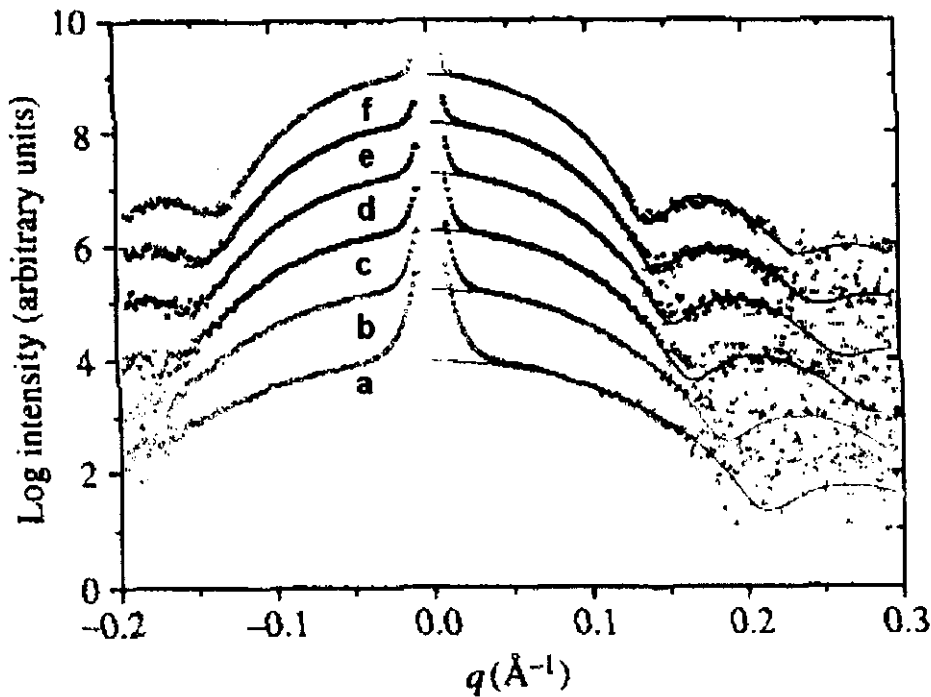
Na figura 3.4.1 mostram-se as intensidades SAXS experimentais em um gráfico de Guinier ( $\log I$  vs  $q^2$ ). O aumento da intensidade SAXS, conforme aumenta o tempo do tratamento a 650 °C, é uma consequência da formação progressiva de nanocristais de *PbTe*[13]. Neste gráfico notamos um comportamento linear em uma longa faixa para  $q$  pequenos e um aumento na inclinação com o aumento do tempo do tratamento térmico.



**Fig 3.4.1.** Gráfico de Guinier da intensidade SAXS para o vidro dopado com PbTe, obtido durante o tratamento térmico “in situ” a 650 °C. O tempo de contagem para cada espectro foi de 300 s e as medidas foram realizadas cada 500 s [13]

O aumento na inclinação é indicativo do crescimento progressivo dos *quantum dots* de PbTe na matriz hospedeira. O comportamento linear de  $I(q)$  para valores pequenos de  $q$  é seguido por uma inclinação negativa quando os valores de  $q$  aumentam; isto ocorre quando o sistema é formado por partículas espalhadoras quase-isodiamétricas, com uma distribuição estreita de tamanhos. A acentuada diminuição na intensidade e o valor negativo da inclinação para valores pequenos de  $q$  indicam que esta contribuição à intensidade de espalhamento experimental é consequência da existência de uma grande heterogeneidade na densidade eletrônica do vidro.

Na figura 3.4.2 correlaciona-se a função de intensidade SAXS com o vetor de espalhamento  $q$ ; neste gráfico nota-se a presença de um “pico satélite” para tempos longos do tratamento. Este efeito nas curvas de espalhamento geralmente é produzido por partículas esféricas ou esferoidais, com raios aproximadamente iguais[13].



**Fig 3.4.2** Intensidade de espalhamento da amostra tratada a 650 °C “in situ” para diferentes períodos de Tempo [13].  
 (a) 19 min. (b) 38 min. (c) 56 min. (d) 78 min. (e) 98 min (f) 119 min.

Supondo que o espalhamento é causado por partículas esféricas, a função de espalhamento  $I(q)$  para uma esfera de raio  $R$  é dada pela relação [11]:

$$I(q) = K \left( \frac{4\pi R^3}{3} \right)^2 [\Phi(qR)]^2 \quad (\text{III.4.7})$$

onde  $K$  é uma constante e

$$\Phi(qR) = 3 \left[ \frac{\text{sen}(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]$$

Então, para um conjunto de esferas com uma distribuição gaussiania do raio, a intensidade  $I(q)$  é dada pela equação:

$$I(q) = K_1 \int g(R) R^6 [\Phi(qR)]^2 dR + K_2 \quad (\text{III.4.8})$$

onde

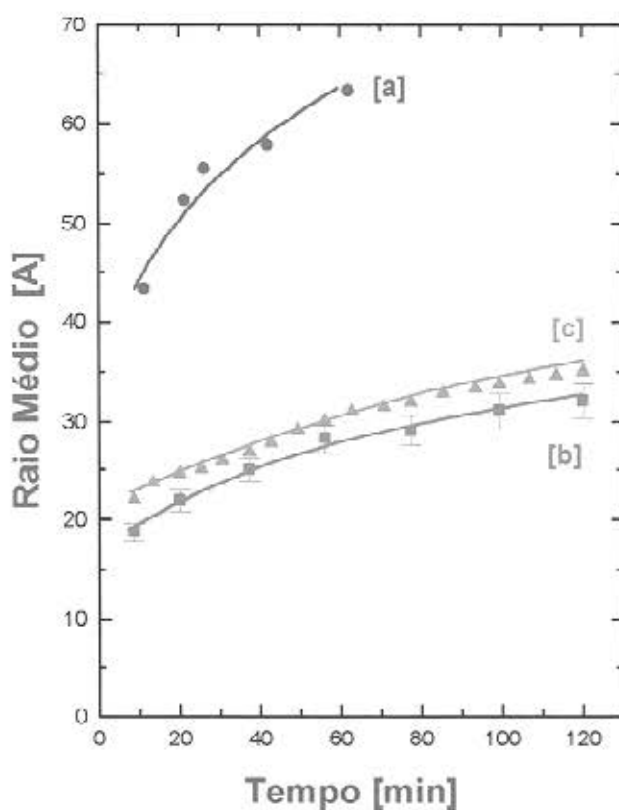
$$g(R) = \frac{1}{2\pi\eta} \exp\left[-\frac{(R - R_A)^2}{(2\eta)^2}\right] \quad (\text{III.4.9})$$

$R_A$  é raio médio do *quantum dot*.

$\eta$  é o desvio padrão da função de distribuição.

$K_1$  representa uma constante de escala.

$K_2$  é uma constante relacionada com a contribuição à intensidade de espalhamento produzida pelas flutuações da densidade eletrônica de curto alcance na matriz



**Fig 3.4.3** (a) Raio na aproximação da massa efetiva em função do tempo, (b) Raio médio  $R_A$  e (c) Gráfico do Raio de Guinier  $R_G$  [13].

O ajuste das diferentes curvas SAXS é realizado utilizando-se a equação (III.4.9) como função de ajuste, levando-se em conta a equação (III.4.8) para a intensidade  $I(q)$ .

Na figura 3.4.2 mostra-se uma razoável concordância entre a intensidade SAXS experimental e a teórica para todos os tempos do tratamento e em toda a faixa de valores de  $q$  excepto para a região de  $q$  pequenos onde a contribuição das heterogeneidades é predominante.

Na figura 3.4.3 temos: o raio de Guinier  $R_G$  obtido da parte linear das curvas exibidas na figura 3.4.1; o raio médio dos nanocristais  $R_A$  determinado pelo ajuste da intensidade de espalhamento com a função de distribuição (III.4.9); e o raio  $R$  determinado através do modelo da massa efetiva [14]. No gráfico nota-se que os valores de  $R_G$  são maiores do que  $R_A$  porque o valor médio de raio de Guinier pesa muito sobre as partículas maiores, o que pode ser verificado na relação abaixo, que define o raio de Guinier:

$$R_G = \left[ \frac{\int R^8 g(R) dR}{\int R^6 g(R) dR} \right]^{1/2} \quad (\text{III.4.10})$$

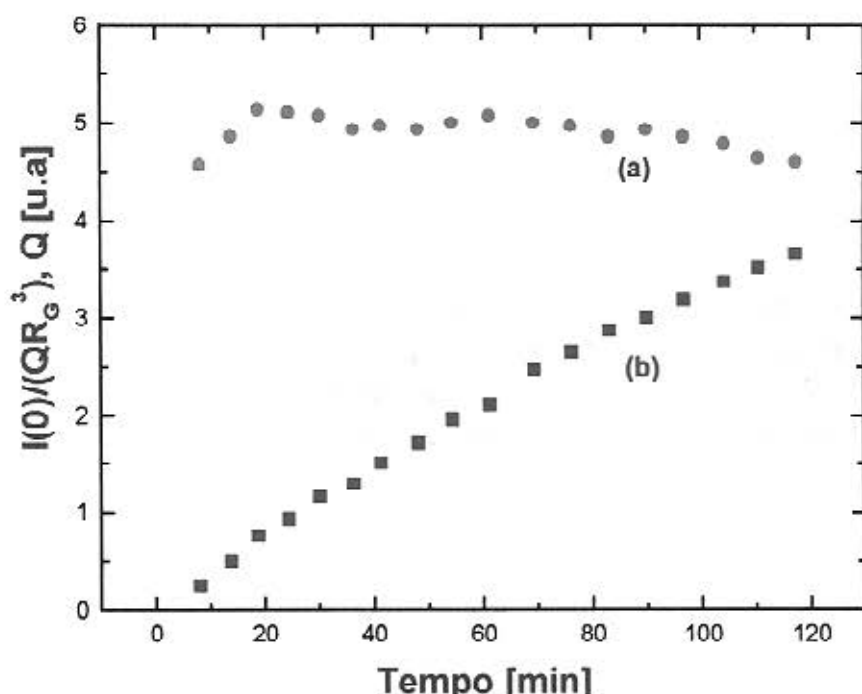
Por outro lado, observamos uma grande diferença entre o valor do raio  $R_A$ , determinado pela função de ajuste das curvas SAXS, e o raio  $R$  calculado seguindo o modelo da massa efetiva. Isto indicaria que o modelo de massa efetiva não é válido para nanocristais de *PbTe*. Provavelmente isto se deva à forte não parabolicidade das bandas de energia, que são características do semicondutor de *PbTe* [15].

Com o propósito de caracterizar o mecanismo de formação e crescimento dos nanocristais, determinamos a dependência temporal da integral [11]:

$$Q(t) = \int q^2 I(q, t) dq = \left( \frac{1}{4\pi} \right) (\Delta\rho)^2 N(t) \langle v(t) \rangle \quad (\text{III.4.11})$$

onde  $\langle v \rangle$  é o volume médio.





**Fig 3.4.4** Gráfico do quociente  $I(0) / (QR_G^3)$  em (a) e da integral  $Q$  em (b) em função do tempo[13]

Para o caso de partículas esféricas demonstra-se que

$$I(0) \propto (\Delta\rho)^2 N \langle R^6 \rangle$$

$$Q \propto (\Delta\rho)^2 N \langle R^3 \rangle$$
(III.4.12)

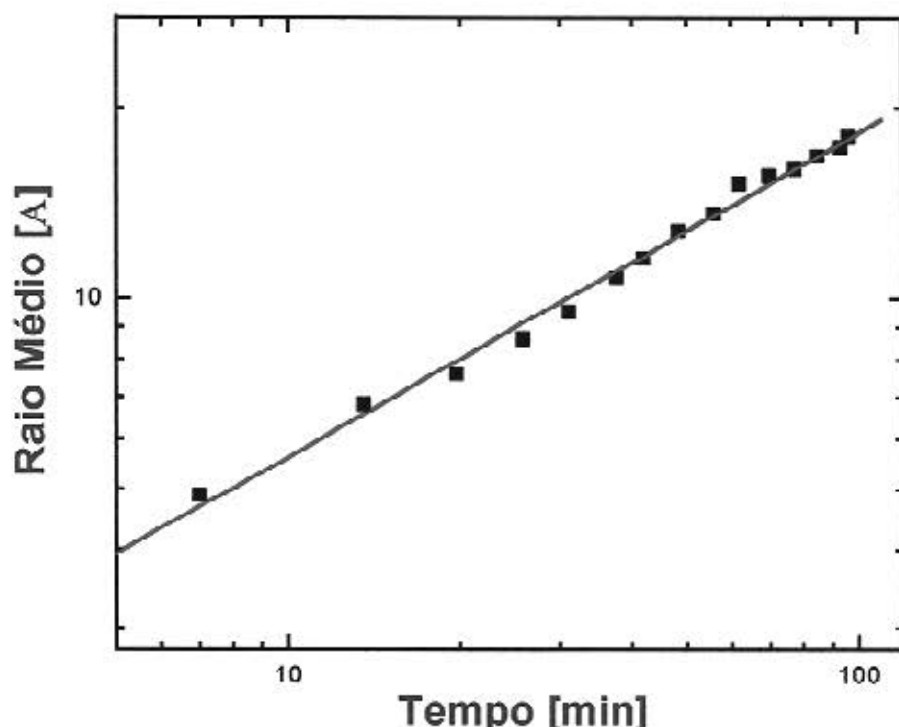
Quando há um crescimento uniforme dos *quantum dots*, espera-se que o quociente  $I(0) / (QR^3)$  seja invariante. Isto ocorre para o quociente  $I(0) / (QR_G^3)$  determinado a partir dos resultados experimentais. Os resultados são mostrados na figura 3.4.4 e são uma evidência da estreita distribuição de tamanho dos nanocristais no material estudado.

O aumento nos valores de  $Q(t)$  quando aumenta o tempo de tratamento indica que a fração de volume  $(N\langle v \rangle)$ , ocupada pelos nanocristais, aumenta progressivamente. Isto talvez seja devido a um aumento progressivo no número

de nanocristais  $N$  e/ou o aumento do volume médio dos nanocristais  $\langle v \rangle$ . Os resultados SAXS parecem indicar que nosso material encontra-se no primeiro estágio de formação e crescimento, e que este processo ocorre por um mecanismo de difusão dos átomos de  $Pb$  e  $Te$  através da matriz vítrea. Neste caso, o raio do nanocristal está relacionado com o tempo pela equação[16]:

$$R \propto t^{1/2} \quad (III.4.13)$$

O valores de  $R_A$  e  $R_G$  não seguem esta lei, porém mostram uma concordância razoável se supomos que, no início do processo há núcleos com raio  $R_A(0)$ . Na figura 3.4.5 apresenta-se  $[R_G(t)-R_G(0)]$  e  $[R_A(t)-R_A(0)]$  em função do tempo. A inclinação da reta é  $1/2$  (como era de se esperar) e  $R_A(0) = 13.5 \text{ \AA}$ .



**Fig 3.4.5**  $\text{Log } [R(t)-R(0)]$  vs  $\text{Log } (t)$ [13]

Segundo este resultado, a lei de crescimento dos *quantum dots* de  $PbTe$  pode ser estabelecida como:

$$R^2 = Dt + R_o^2 \quad (\text{III.4.14})$$

Onde  $R_o$  é o raio inicial do *quantum dot* e  $D$  representa o coeficiente de difusão.

Este resultado pode ser sustentado se supomos que a formação de núcleos com um determinado tamanho crítico ocorre muito rapidamente, e a partir desse tamanho o crescimento dos nanocristais é governado pelo mecanismo de difusão. Tratando-se de um processo difusivo, será relevante o cálculo dos parâmetros que caracterizam este processo, isto é, os coeficientes de difusão e a energia de ativação.

### III.5 Espectroscopia de Absorção

As propriedades ópticas dos vidros dopados com semicondutores são determinadas pela composição, concentração e o tamanho dos *quantum dots* imersos na matriz hospedeira. O *PbTe* como material nanocristalino em vidros dopados é muito atrativo devido ao fato que a ressonância da banda do éxciton pode encontrar-se desde a região do infravermelho próximo até a região visível do espectro[17].

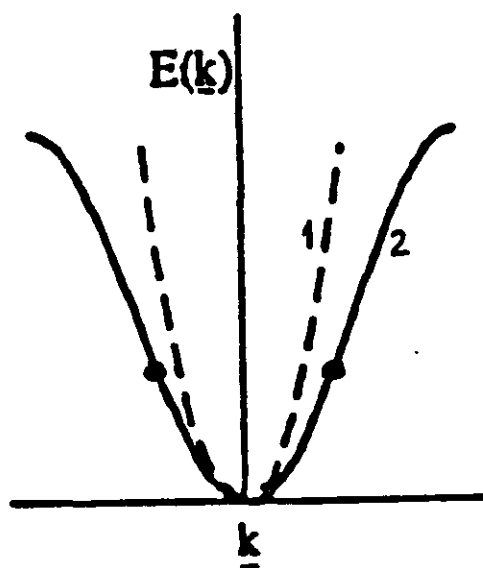
Nos semicondutores de *gap* pequeno, como os sais de chumbo, as pequenas massas efetivas dos portadores e a grande constante dielétrica que caracterizam estes materiais, fazem com que o raio de Bohr do éxciton seja apropriado para atingir o confinamento quântico forte mesmo com nanocristais relativamente grandes[18]. Para estimar o tamanho médio dos *quantum dots* de *PbTe* desenvolvidos durante os diferentes tratamentos térmicos aplicados nas matrizes BSZK e BSZPN, baseados no modelo hiperbólico de Wang et. al. [1], elaboramos uma curva padrão que relaciona a energia do éxciton com o raio do nanocristal. Utilizando esse modelo e as medidas de absorção óptica foi possível determinar o tamanho dos *quantum dots* de *PbTe*.

Por outro lado, os grandes deslocamentos de energia da absorção ressonante registrados no regime de confinamento forte e a pequena energia do *gap* da banda do *bulk*, permite que modulemos a absorção ressonante do estado fundamental em qualquer comprimento de onda na faixa de 1 a 2 $\mu$ m do espectro de absorção óptica[17]. Entretanto como os níveis de energia eletrônicos nos *quantum dots* dependem fortemente do seu tamanho, a forma das linhas de absorção dependem criticamente do grau de não-uniformidade do tamanho dos *quantum dots*. Portanto é necessário examinar o efeito da dispersão de tamanho sobre o espectro total de um sistema com *quantum dots*.

#### III.5.1. Determinação do Tamanho dos QD de PbTe

Quando comparamos os valores do raio dos *quantum dots* na matriz BSZK tratada a 650 °C , observamos uma diferença de quase duas vezes entre os valores do raio calculados pelo modelo da massa efetiva e os obtidos por SAXS. Para explicar esta diferença, conforme demonstraram por diferentes experimentos [1,19,20], não podemos esperar que a equação para a energia derivada do modelo da massa efetiva seja quantitativamente correta, embora seu conteúdo descreva a física básica do efeito quântico do tamanho. Isto deve-se ao fato que para pequenos *quantum dots* os autovalores dos primeiros estados excitados estão localizados na região onde a banda de energia não é mais parabólica [21]. Esta situação é mostrada na figura 3.5.1 A curva tracejada

representa uma parábola próxima a  $k=0$  segundo o modelo da massa efetiva e os pontos representam os autovalores do primeiro estado excitado.



**Fig. 3.5.1.** Desvio da parabolicidade da banda para valores pequenos de  $k$  [21]

Então, para uma descrição da dependência do tamanho em relação à energia do éxciton devemos ir além da aproximação da massa efetiva porque, para *quantum dots* pequenos, a dispersão da banda de energia na região envolvida do espaço  $k$  frequentemente desvia-se da forma parabólica ideal[1,21]. Portanto, concluímos que em uma descrição quantitativa da dependência do tamanho dos *quantum dots* na energia do éxciton, a aproximação da massa efetiva apresentada, deixa de ter validade principalmente porque este modelo não leva em conta a não parabolicidade das bandas do *bulk*, cujos efeitos são mais relevantes para as nanoestruturas[19].

Para explicar a dependência do tamanho e incorporar a não parabolicidade da banda, Wang et. al.[1], apresentaram um modelo simples que dá uma boa descrição do *gap* da banda para nanocristais de *PbS* de diâmetros pequenos sem a necessidade de fazer correções significativas na energia de coulomb. Nesta aproximação, assume-se que a primeira excitação na rede do semiconductor envolve a transferência de um elétron do ânion  $X^-$  para o cátion  $Pb^+$  utilizando uma energia igual à energia do band *gap* do *bulk*. Para realizar os cálculos necessários, eles utilizaram o método *tight-binding* e assumiram que

são importantes apenas duas bandas: O topo da banda de valência ocupada e o fundo da banda de condução não ocupada, ambas no ponto  $L$  da zona Brillouin.

$\Psi_1(r)$  é a amplitude do estado da banda de valência localizado no ponto  $r$  da célula unitária e  $\Psi_2(r)$  a amplitude correspondente para o estado da banda de condução, onde as duas funções de onda  $\Psi_1(r)$  e  $\Psi_2(r)$  estão relacionadas pela transferência do elétron entre o ânion  $X^-$  e o cátion  $Pb^{2+}$ . Então, o hamiltoniano que converte uma classe de estado para outro pode ser escrito como:

$$H\Psi_1(r) = E_1\Psi_1(r) + \sum_{r'} A(r - r')\Psi_2(r') \quad (III.5.1)$$

$$H\Psi_2(r) = E_2\Psi_2(r) + \sum_{r'} B(r - r')\Psi_1(r')$$

Onde as energias locais  $E_1$  e  $E_2$  estão relacionadas pela equação:

$$E_2 - E_1 = E_g \quad (III.5.2)$$

E as funções  $A$  e  $B$  descrevem a transferência para posições vizinhas. As duas equações acima são equivalentes à equação :

$$(H - E_1)(H - E_2)\Psi_1(r) = \sum_{r'} C(r - r')\Psi_1(r') \quad (III.5.3)$$

Onde  $C$  é a convolução de  $A$  com  $B$ . Os autoestados desta equação são obtidos resolvendo para  $\lambda$  a equação:

$$\sum_{r'} C(r - r')\Psi_1(r') = \lambda\Psi_1(r) \quad (III.5.4)$$

Em um sólido infinito com condições de contorno periódicas, as soluções desta equação são ondas planas do tipo  $\exp(ik \cdot r)$  e  $\lambda = C(k)$ , onde  $C(k)$  é a transformada de  $C(r)$ . Então, os autovalores procurados serão as duas raízes da equação:

$$(E - E_1)(E - E_2) = \lambda = C(k) \quad (III.5.5)$$

onde  $C(k) = 0$  no ponto  $L$ .

Assumindo que para  $k = L + q$ , com  $q$  pequeno, a função  $C(k)$  pode ser expandida na forma :

$$C(k) = b q^2 \quad (\text{III.5.6})$$

então as raízes da equação serão as bandas do elétron e do buraco. Estas bandas são hiperbólicas, mas aproximam-se a uma parábola nas proximidades do ponto  $L$  e as curvaturas das duas bandas terão os sinais opostos e igual magnitude.

As massas efetivas para elétrons e buracos podem ser determinadas pela equação:

$$\frac{m^*}{m_e} = \frac{\hbar^2 E_g}{2m_e b} \quad (\text{III.5.7})$$

onde  $m_e$  é a massa do elétron livre.

Nesta equação o valor experimental  $m^*$  determina o valor do parâmetro de ajuste  $b$ . Portanto, seguindo o modelo de bandas hiperbólicas de Wang, et. al.[1], o *gap* de energia em função do raio da partícula é dado pela diferença entre as duas raízes da equação (III.5.5) isto é :

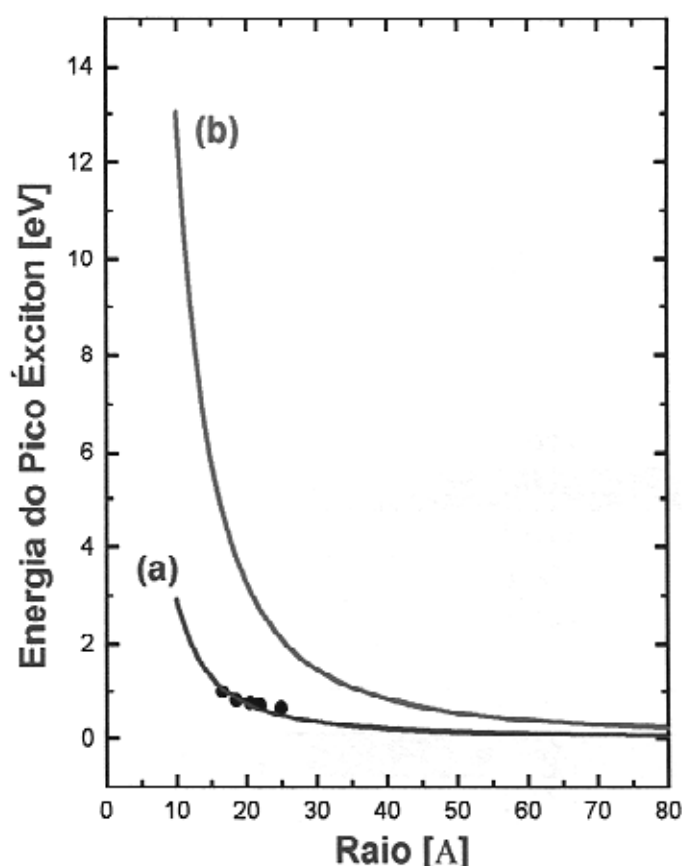
$$\Delta E = \left[ E_g^2 + 2\hbar E_g \left( \frac{\pi}{R} \right)^2 m^* \right]^{1/2} \quad (\text{III.5.8})$$

onde  $E_g$  é o *gap* da banda do material *bulk*,  $\hbar$  a constante de Planck e  $m^*$  a massa efetiva.

Considerando que o valor médio das massas efetivas é  $m^* = 0.15m_e$  e  $E_g = 0.329$  eV observa-se na figura 3.5.2 como a energia do éxciton depende do tamanho do nanocristal; de acordo com os modelos hiperbólico (fig.3.5.2a) e da massa efetiva (fig.3.5.2b) e os pontos experimentais, obtidos associando os valores dos raios fornecidos por SAXS com as medidas de absorção óptica dos *quantum dots* de *PbTe* na matriz BSZK tratada a 650 °C.

É interessante notar, como os valores dos raios medidos por SAXS ficam fora desta curva. Devido a isto, a aproximação da massa efetiva não reproduz os resultados experimentais obtidos neste trabalho para os *quantum dots* de *PbTe*.

Baseados neste resultado, usaremos a curva na figura (3.5.2a) como curva universal para a determinação do tamanho dos *quantum dots* de *PbTe*.



**Fig. 3.5.2** Energia do éxciton (a) modelo hiperbólico com aproximação “tight binding” (b) modelo da massa efetiva (•) pontos experimentais obtidos associando as medidas SAXS com as medidas de absorção óptica.

Neste gráfico observamos que os raios dos *quantum dots* na matriz BSZK determinados pelas medidas SAXS para as amostras tratadas a 650 °C ajustam-se razoavelmente bem ao cálculo da energia do éxciton segundo o modelo hiperbólico de Wang[1]. Na figura (3.5.2b) mostra-se a curva modelo que relaciona a energia do éxciton com o tamanho do nanocristal seguindo o modelo da aproximação da massa efetiva para regime de confinamento forte.

Os cálculos são realizados levando-se em conta o valor da energia do éxciton no espectro de absorção e o valor do raio correspondente no gráfico energia do éxciton vs raio, determinado seguindo o modelo hiperbólico. Em todos os casos o ponto de máximo da banda no espectro de absorção foi



determinado ajustando-se uma função de distribuição de tamanhos do tipo gaussiana.

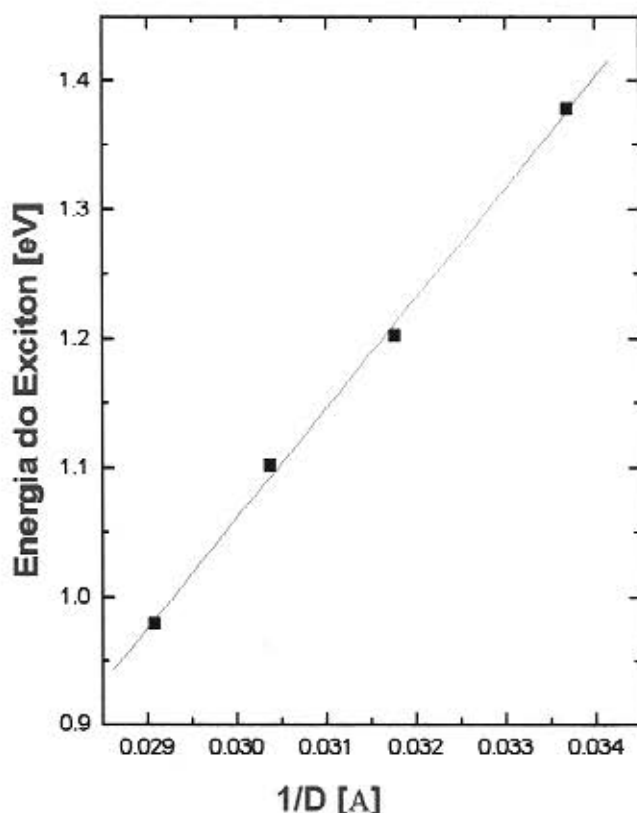
*Tabela 3.5.1 Tamanho dos quantum dots de PbTe na matriz BSZK*

Tratamento Térmico 600 °C			
Tempo (min)	$\lambda$ (nm)	Energia Éxciton (eV)	Raio (Å)
60	900	1.377	14.8
120	1031	1.202	15.7
180	1125	1.102	16.4
300	1267	0.978	17.1
Tratamento Térmico 620 °C			
30	1218	1.018	16.0
60	1368	0.906	17.4
120	1561	0.794	18.6
180	1698	0.730	19.5
300	1713	0.723	20.0
Tratamento Térmico 650 °C			
5	1158	1.158	16.0
10	1378	0.899	18.0
30	1755	0.706	20.2
60	1872	0.662	21.0
120	2102	0.589	22.7
Tratamento Térmico 670 °C			
10	1410	0.879	17.7
20	2092	0.592	22.1
30	2342	0.529	24.2

Na tabela 3.5.1 mostramos os valores do raio dos nanocristais na matriz BSZK calculados seguindo o procedimento descrito acima. Na tabela 3.5.2 são mostrados os resultados para o raio dos nanocristais na matriz BSZPN. Em cada caso mostra-se o tempo do tratamento para cada grupo de amostras, o comprimento de onda do máximo da banda do éxciton e a energia correspondente.

*Tabela 3.5.2 Tamanho dos quantum dots de PbTe na matriz BSZPN*

<b>Tratamento Térmico 510 °C</b>			
<b>Tempo [min]</b>	<b><math>\lambda</math> (nm)</b>	<b>Energia Éxciton (eV)</b>	<b>Raio (Å)</b>
600	1346	0.921	17.7
960	1486	0.834	18.6
1200	1516	0.817	18.8
2040	1570	0.789	19.2
2580	1650	0.751	19.6
<b>Tratamento Térmico 520 °C</b>			
60	1016	1.220	15.6
120	1150	1.078	16.7
190	1230	1.000	17.1
245	1260	0.984	17.4
300	1430	0.867	18.3
390	1565	0.792	19.1
<b>Tratamento Térmico 535 °C</b>			
60	1308	0.948	17.6
105	1504	0.824	18.8
150	1659	0.747	19.8
200	1717	0.722	20.1
300	1891	0.655	21.1
<b>Tratamento Térmico 550 °C</b>			
30	1445	0.858	18.9
45	1789	0.693	20.6
60	1870	0.663	21.0
120	2098	0.591	22.2



**Fig. 3.5.3** Variação do gap da banda do éxciton com o inverso do tamanho dos quantum dots de PbTe na matriz BSZK com tratamento térmico a 600 °C

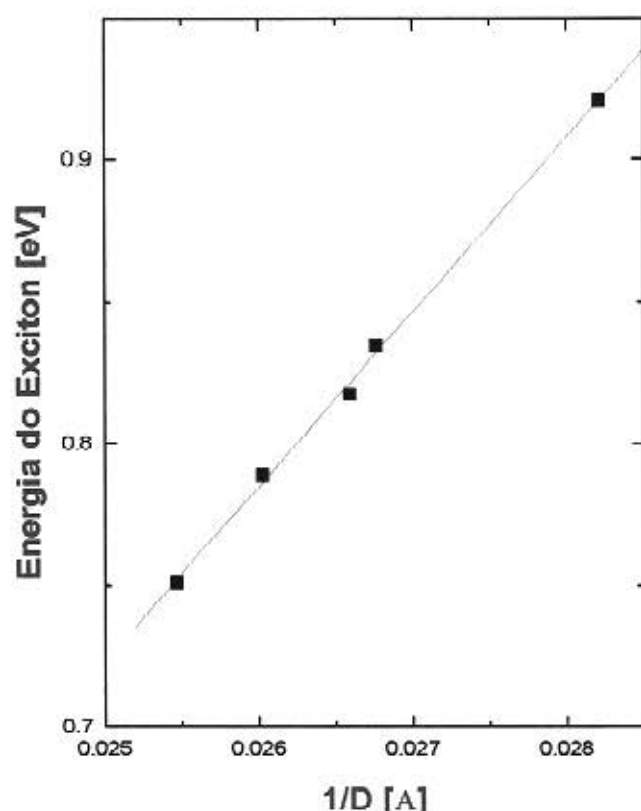
Com estes resultados, a partir de um gráfico do gap da banda do éxciton versus o inverso do diâmetro dos *quantum dots* podemos determinar a relação de dependência entre estes parâmetros. Nas figuras (3.5.3) e (3.5.4) mostramos os gráficos de  $E$  vs  $1/D$  para os *quantum dots* de PbTe nas matrizes BSZK e BSZPN, respectivamente.  $D$  representa o diâmetro dos *quantum dots*.

Considerando um modelo esférico para os *quantum dots*, a amplitude do vetor de onda  $k$  pode ser relacionada ao diâmetro dos *quantum dots* através da relação de dispersão:

$$k = \frac{2\pi}{D} \quad (\text{III.5.9})$$

para todos o valores permitidos de  $k$ . Como o gap da banda ocorre ao longo do centro no ponto  $L$  da zona de Brillouin, o valor permitido de  $k$  estará a uma distância  $2\pi/D$  do ponto  $L$ . Então das figuras (3.5.3) e (3.5.4) deduz-se que o gap da banda do éxciton é linear em  $k$ . Este resultado é totalmente diferente do

esperado pelo modelo da aproximação da massa efetiva que prevê uma dependência parabólica entre o *gap* de energia e o tamanho dos *quantum dots*. Um resultado similar foi encontrado em *quantum dots* de *PbS* [22].



**Fig. 3.5.4** Variação do *gap* da banda do *éxciton* com o inverso do tamanho dos *quantum dot* de *PbTe* na matriz BSZPN com tratamento térmico a 510 °C

Para explicar este resultado em *quantum dots* de *PbS*, examinou-se a variação do *gap* da banda com o vetor de onda  $k$  no *bulk* do *PbS* e encontrou-se que, para pequenos desvios do ponto  $L$ , o *gap* da banda também apresentou um comportamento linear com  $k$ . Portanto, com base nas similaridades que existem entre os sais de chumbo, acreditamos que este argumento explica também a dependência linear entre o *gap* da banda do *éxciton* e o inverso do tamanho para os *quantum dots* de *PbTe*. Evidentemente para valores de  $k$  muito próximos de  $k = 0$ , espera-se que o *gap* da banda seja proporcional a  $1/D^2$ . Porém, como o *gap* da banda do material *bulk* e as massas efetivas são muito pequenos, a dependência também será linear para valores finitos de  $k$ .

### III.5.2. Determinação da Distribuição de Tamanho dos QD de PbTe

A presença de *quantum dots* com diferentes tamanhos em uma matriz vítrea da origem ao alargamento não homogêneo da banda de absorção e impossibilita que obtenhamos ressonâncias suficientemente estreitas conforme espera-se dos tratamentos teóricos relacionados ao confinamento quântico [21]. Como as energias de ressonância dos *quantum dots* dependem fortemente do tamanho da nanopartícula, é necessário encontrar uma determinada função de distribuição para os diferentes tamanhos que se relacione com a distribuição das energias de ressonância. Como o espectro de absorção de um sistema de *quantum dots* é o resultado da superposição das contribuições de cada *dot* individual, onde cada nanopartícula contribui para a absorção total com um peso dado pela probabilidade de encontrar esse tamanho particular na amostra, o comportamento final da curva de absorção será notoriamente afetado pela distribuição de tamanho dos *quantum dots* no sistema. Wu et. al. [23] propuseram um método para determinar a dispersão de tamanho de um conjunto de *quantum dots*. Na sua análise, eles supuseram um conjunto de nanopartículas com uma distribuição de tamanho do tipo gaussiana dada pela relação [23]

$$P(r) = \frac{\sqrt{2}}{\eta\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{(r-R)^2}{2\eta^2}\right] \quad (\text{III.5.10})$$

onde

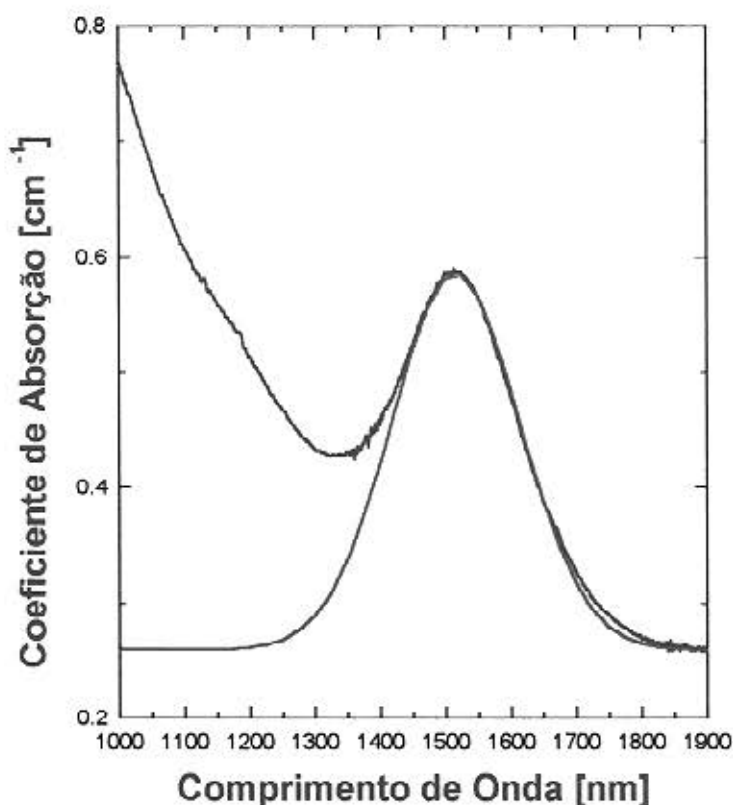
$$\eta = \sqrt{\langle (r-R)^2 \rangle} \quad (\text{III.5.11})$$

$\eta$  é desvio padrão.

Desta forma a dispersão de tamanho  $\xi$  é definida como:

$$\xi = \frac{\eta}{R} \quad (\text{III.5.12})$$

onde  $R$  representa o raio do *quantum dot*.



**Fig. 3.5.5** Ajuste gaussiano para a transição do primeiro estado excitado na amostra tratada a 510 °C durante 1200 min.

A dispersão de tamanho  $\xi$ , pode ser avaliada relacionando-a com a largura do pico de absorção  $W$  através da equação[23] :

$$\xi = \frac{W}{4(\hbar\omega - E_g)} \quad (\text{III.5.13})$$

onde  $W$  é a largura da banda medida a uma distância  $e^{-1/2}$  da absorção máxima,  $E_g$  representa o *gap* do material *bulk* e  $\hbar\omega$  é a energia do máximo da banda de absorção.

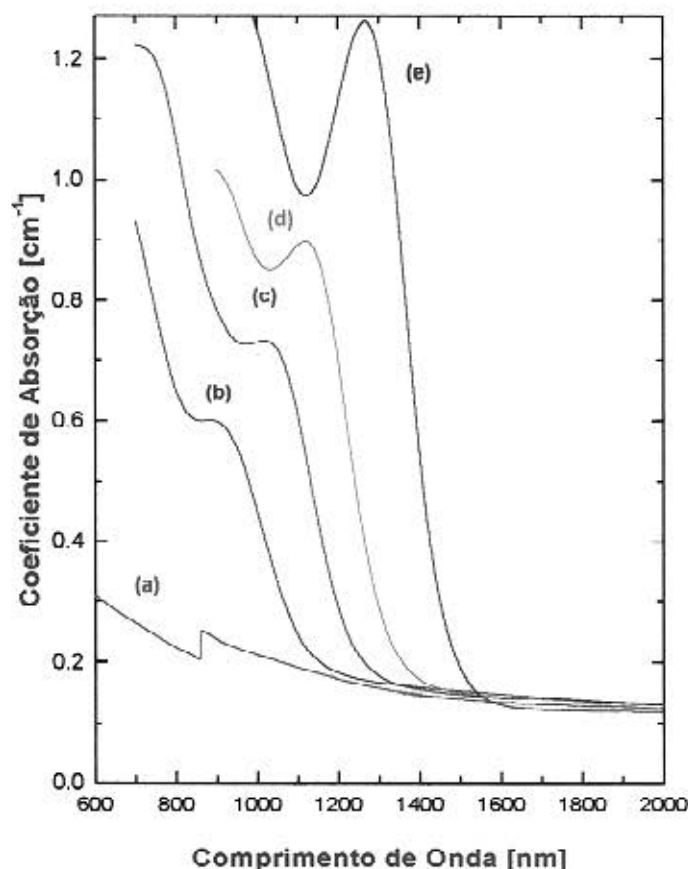
Na figura 3.5.5 mostramos um exemplo ilustrativo do cálculo da dispersão de tamanho para uma distribuição Gaussiana. Nesta figura pode-se observar que o alargamento não homogêneo da ressonância da primeira transição é ajustada a uma curva gaussiana centrada em 1516 nm com uma largura média  $\Gamma = 196$  nm. Sabendo que a energia do *gap* para o *PbTe bulk* é  $E_g = 0.329$  eV a 300 K, a dispersão de tamanho para este caso será  $\xi = 5.2$  %.

Portanto seguindo a metodologia de Wu et, al.[23] determinaremos a dispersão de tamanho dos *quantum dots* em cada curva de absorção. A seguir, mostramos os espectros de absorção a temperatura ambiente para as matrizes BSZK e BSZPN nas quais os *quantum dots* foram desenvolvidos aplicando diferentes tratamentos térmicos.

### III.5.3 Absorção Óptica e Confinamento Quântico na Matriz BSZK

A seguir mostramos as características do espectro absorção óptica dos *quantum dots* de PbTe na matriz BSZK quando tratada isotermicamente a 600 °C, 620 °C, 650 °C e 670 °C em tempos que variam entre 10 minutos e 5 horas.

#### III.5.3.1. Espectro de Absorção dos QD de PbTe Crescidos com Tratamento Térmico a 600 °C



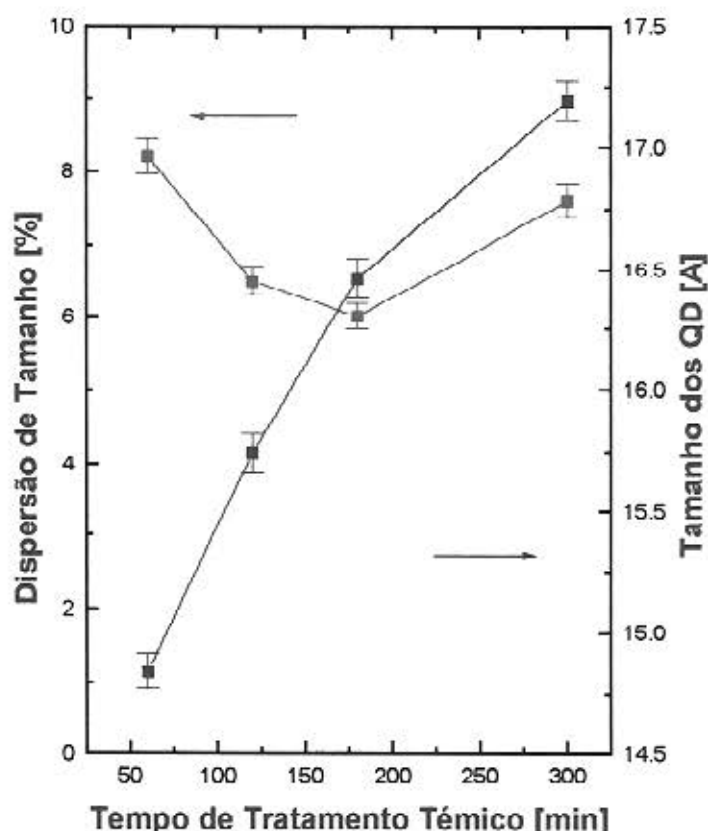
**Fig. 3.5.6** Espectro de absorção dos QD de PbTe na matriz BSZK tratada isotermicamente a 600 °C em (a) as cast (b) 60 min (c) 120 min (d) 180 min (e) 300 min.

Na figura 3.5.6 mostra-se o espectro da absorção óptica das amostras tratadas a 600 °C. Considerando que a temperatura de transição vítrea para a matriz BSZK é  $T_g = 590$  °C, espera-se que as taxas de nucleação e crescimento a



esta temperatura sejam relativamente baixas e portanto maiores são os tempos requeridos para o desenvolvimento das nanoestruturas semicondutoras.

No gráfico 3.5.6 observamos que conforme aumenta o tempo do tratamento térmico a banda de absorção desloca-se para comprimentos de onda maiores, variando de 900 nm até 1267 nm. Isto é uma consequência do aumento progressivo do tamanho dos *quantum dots* de *PbTe* e evidencia o efeito de confinamento quântico para este grupo de amostras. O aparecimento de ombros e picos bem resolvidos no espectro são indicativos de uma estreita distribuição de tamanho dos *quantum dots* nas amostras tratadas a esta temperatura. Na tabela 3.5.3 apresenta-se os valores do raio médio e a dispersão de tamanho que caracterizam este grupo de amostras. Na figura 3.6.7 mostra-se as tendências observadas na evolução do raio médio e na dispersão de tamanho para este grupo de amostras conforme aumenta o tempo de tratamento térmico.



**Fig. 3.5.7** Raio médio e dispersão de tamanho dos *quantum dots* de *PbTe* na matriz BSZK tratada a 600 °C.

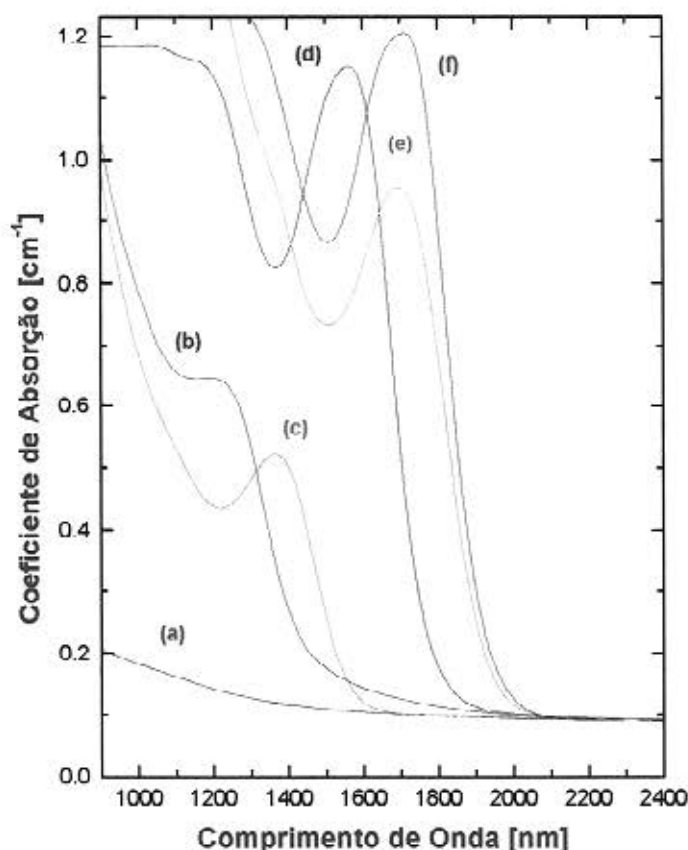
Neste gráfico observamos um aumento linear do raio e uma diminuição na dispersão de tamanhos entre 60 e 180 minutos, o que deve caracterizar os estágios de nucleação e crescimento normal para o tratamento a 600 °C.

**Tabela 3.5.3** *Parâmetros característicos dos quantum dots de PbTe na matriz BSZK com tratamento térmico a 600 °C.*

Tempo [min]	E [eV]	W [meV]	ξ [%]	R [Å]
60	1.377	345	8.2	14.8
120	1.202	229	6.5	15.7
180	1.102	187	6.0	16.4
300	0.978	150	7.6	17.1

No intervalo seguinte observa-se uma mudança na inclinação da curva, o que deve estar relacionado com o início do estágio de coalescência com uma menor evolução dos tamanhos dos *quantum dots* e um aumento relativo da dispersão de tamanhos. No estágio de coalescência a supersaturação da matriz é zero e inicia-se o crescimento competitivo dos *quantum dots* pela transferência ou difusão de massa. Nesta etapa as partículas menores são absorvidas pelas partículas maiores; há uma perda de controle de crescimento dos *quantum dots* e, portanto, aumento na dispersão de tamanhos.

### III.5.3.2. Espectro de Absorção dos QD de PbTe Crescidos com Tratamento Térmico a 620 °C



**Fig. 3.5.8** Espectro de absorção dos QD de PbTe na matriz BSZK tratada isotermicamente a 620 °C em (a) as cast (b) 30 min (c) 60 min (d) 120 min (e) 180min (f) 300 min.

O espectro de absorção deste grupo de amostras tratadas a 620 °C mostra os efeitos de confinamento quântico que caracterizam o desenvolvimento de nanoestruturas semicondutoras na matriz vítrea. A estreita distribuição de tamanhos também é evidenciada pelo aparecimento de picos de absorção suficientemente resolvidos.

Para a amostra tratada durante 30 min a posição do pico da banda de absorção encontra-se em 1218 nm, conforme aumenta o tempo de tratamento a banda desloca-se até a posição em 1713 nm para tratamentos de 300 minutos.

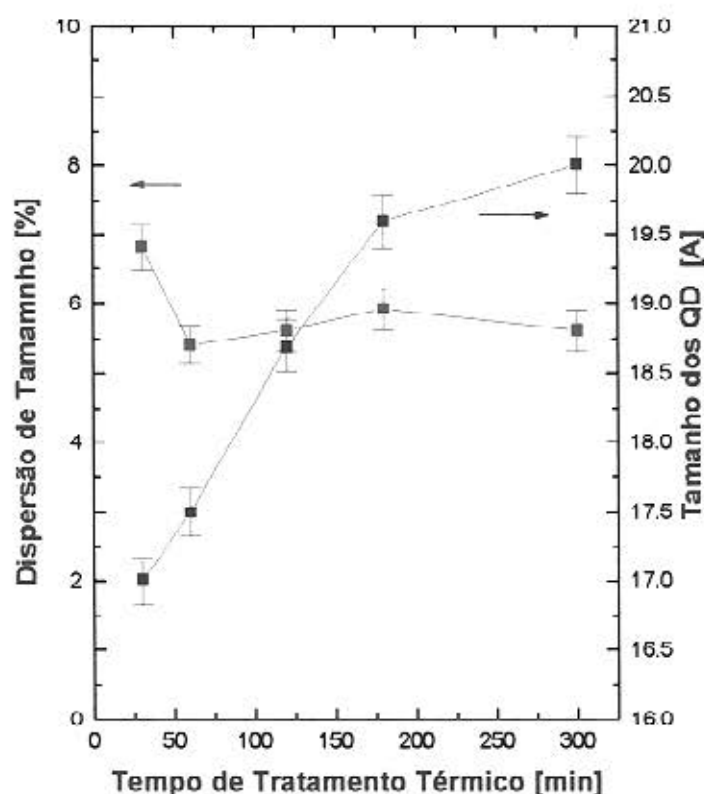
No gráfico 3.5.8 observamos que com tratamento entre 60 e 120 minutos a 620 °C é possível modular a banda de absorção em 1500 nm, o que é interessante para aplicações em dispositivos ópticos.

Os parâmetros característicos obtidos do espectro de absorção para este grupo de amostras são apresentados na tabela 3.6.4

**Tabela 3.5.4** Parâmetros característicos dos quantum dots de PbTe na matriz BSZK com tratamento térmico a 620 °C.

Tempo [min]	E [eV]	W [meV]	$\xi$ [%]	R [Å]
30	1.018	188	6.8	16.0
60	0.906	126	5.4	17.4
120	0.794	106	5.6	18.6
180	0.730	95	5.9	19.5
300	0.723	89	5.6	20.0

No gráfico 3.5.9 mostramos as tendências que apresentam a evolução do raio médio e a dispersão de tamanho com o aumento do tempo de tratamento.

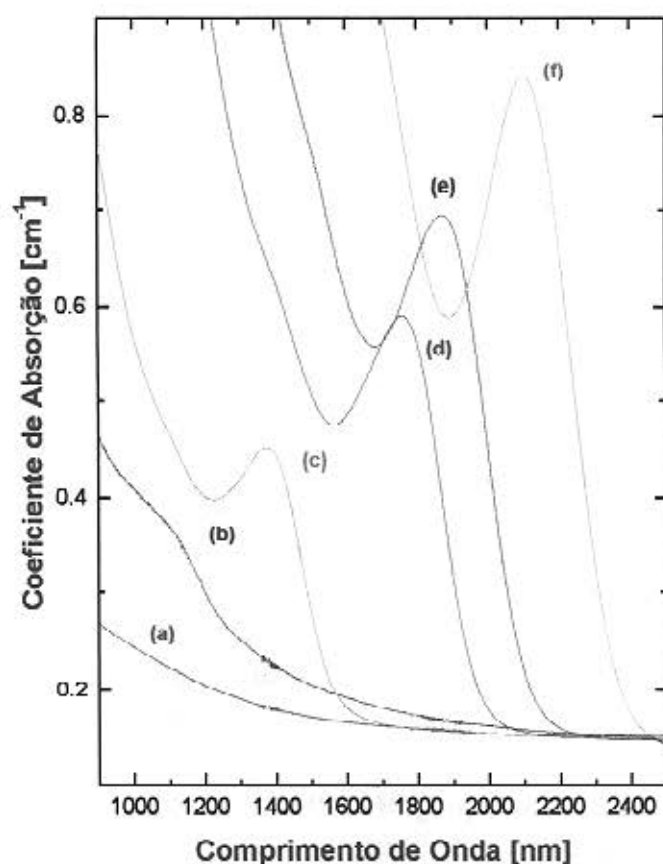


**Fig. 3.5.9** Raio médio e dispersão de tamanho dos quantum dots de PbTe na matriz BSZK tratada a 620 °C.

No intervalo de 30 a 180 minutos, o aumento linear do raio indica que o crescimento dos *quantum dots* realiza-se pela difusão controlada dos íons semicondutores no estágio de crescimento normal. A mudança na inclinação da curva para tratamentos acima de 180 minutos é a manifestação de uma mudança no estágio de crescimento dos *quantum dots* de *PbTe* e indica que o mecanismo de crescimento dominante é o da coalescência.

Neste tratamento o raio dos *quantum dots* aumenta de 17.0 Å até 20.0 Å, enquanto que a dispersão de tamanho permanece aproximadamente constante no intervalo entre 60 e 300 minutos do tratamento.

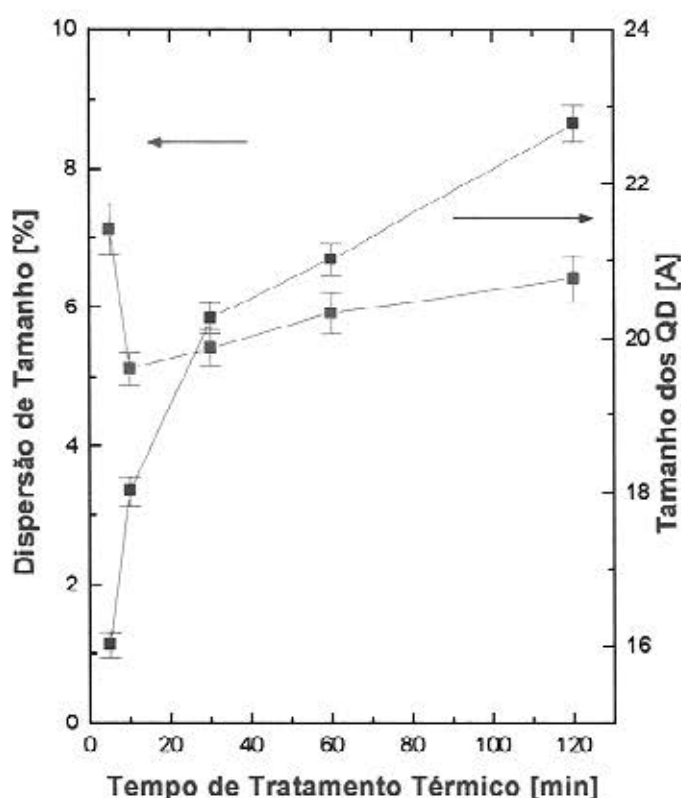
### III.5.3.3 Espectro de Absorção dos QD de *PbTe* Crescidos com Tratamento Térmico a 650 °C



**Fig. 3.5.10** Espectro de absorção dos QD de *PbTe* na matriz BSZK tratada isotermicamente a 650 °C em (a) as cast (b) 5 min (c) 10 min (d) 30 min (e) 60 min (f) 120 min.

Na figura 3.5.10 pode-se observar uma evolução relativamente rápida do espectro de absorção com o tempo de tratamento térmico a 650 °C. A esta temperatura é possível deslocar a banda de absorção de 1150 nm até 2102 nm com tratamentos térmicos entre 5 e 120 minutos de duração.

Aplicando este tratamento é possível controlar o tamanho dos *quantum dots* de *PbTe* de modo que a banda de absorção seja posicionada nos comprimentos de onda de interesse para as telecomunicações, isto é, 1300 nm ou 1500 nm.



**Fig. 3.5.11** Raio médio e dispersão de tamanho dos *quantum dots* de *PbTe* na matriz BSZK tratada a 650 °C.

Como nos casos anteriores, para este grupo de amostras as características do espectro de absorção evidenciam o efeito de confinamento quântico através do deslocamento da banda de absorção e a estreita distribuição de tamanho pelo aparecimento de picos de absorção bem resolvidos.

A tabela 3.5.5 resume as características dos *quantum dots* de *PbTe* obtidas do espectro de absorção para este grupo de amostras.

**Tabela 3.5.5** *Parâmetros característicos dos quantum dots de PbTe na matriz BSZK com tratamento térmico a 650 °C.*

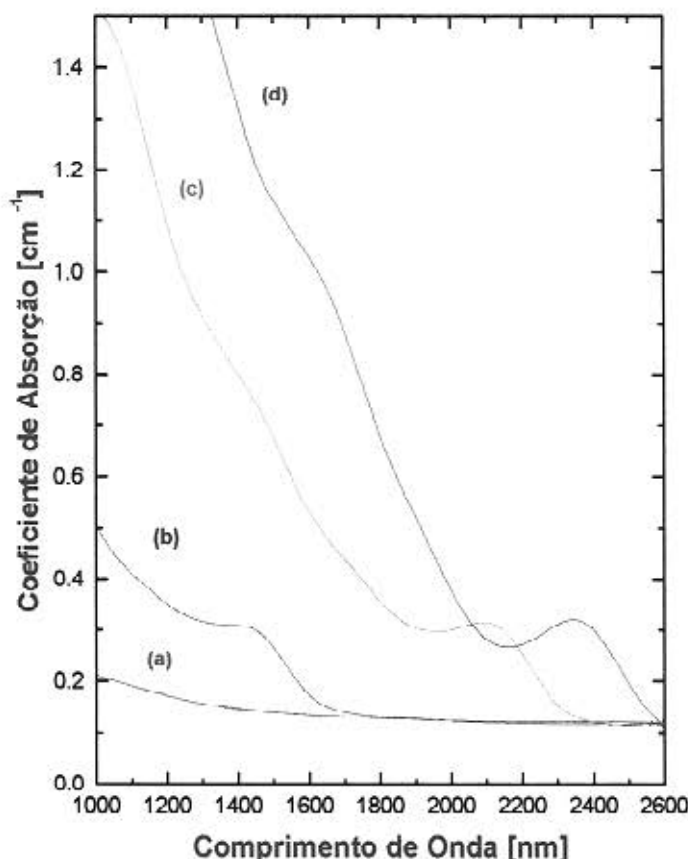
<b>Tempo [min]</b>	<b>E [eV]</b>	<b>W [meV]</b>	<b><math>\xi</math> [%]</b>	<b>R [Å]</b>
5	1.158	237	7.1	16.0
10	0.899	118	5.1	18.0
30	0.706	83	5.4	20.2
60	0.662	79	5.9	21.0
120	0.589	67	6.4	22.7

Na figura 3.5.11 observa-se que até os primeiros 30 minutos do tratamento a 650 °C o desenvolvimento dos *quantum dots* de PbTe é caracterizado pelo mecanismo de crescimento normal. A dispersão de tamanho diminui de 7.1 % quando o tempo de tratamento é de 5 minutos para 5.1% para tratamentos de 10 minutos.

A partir deste tempo, observamos um aumento progressivo da dispersão de tamanho, o que está relacionado com a curta duração do estágio de crescimento difusivo a esta temperatura.

Após os 30 minutos do tratamento inicia-se o estágio de crescimento competitivo ou coalescência onde, pela natureza do processo, perde-se o controle do crescimento dos *quantum dots* originando o aumento da dispersão de tamanho.

### III.5.3.4. Espectro de Absorção dos QD de PbTe Crescidos com Tratamento Térmico a 670 °C



**Fig. 3.5.12** Espectro de absorção dos QD de PbTe na matriz BSZK tratada isotermicamente a 670 °C em (a) as cast (b) 10 min (c) 20 min (d) 30 min.

O espectro de absorção para o grupo de amostras tratadas termicamente a 670 °C, mostrado na figura 3.5.12, apresenta bandas de absorção relativamente largas que deslocam-se entre 1410 nm quando a amostra é submetida ao tratamento durante 10 minutos e 2342 nm após 30 minutos de tratamento.

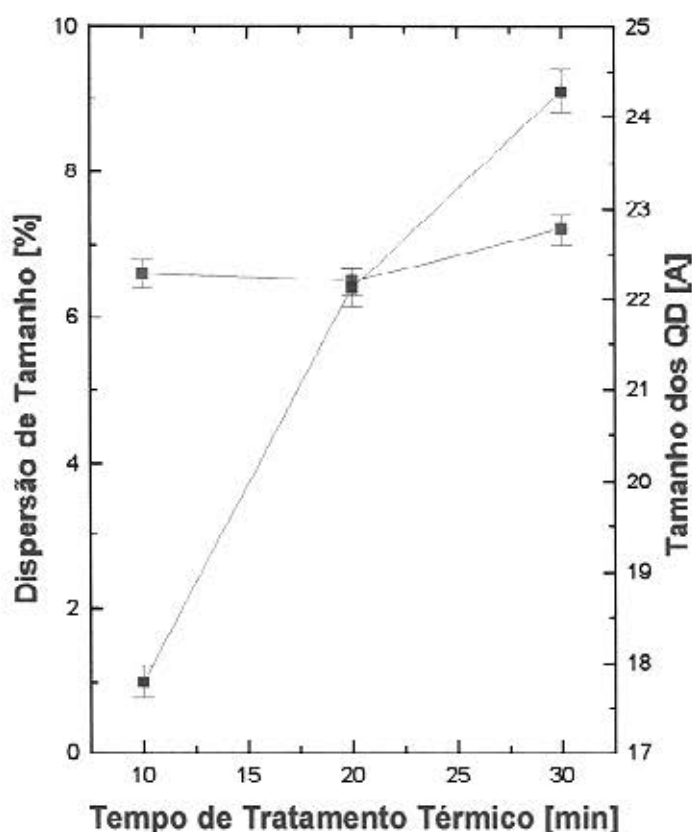
Observamos que a 670 °C produzem-se altas taxas de cristalização que fazem com que o tamanho dos *quantum dots* de PbTe aumente rapidamente durante tratamentos de curta duração. A rápida evolução dos tamanhos dos *quantum dots* e a baixa resolução das bandas são característicos do crescimento no estágio de coalescência.

Neste estágio a baixa resolução das bandas de absorção deve-se ao fato que enquanto o volume dos nanocristais aumenta rapidamente em proporção ao tempo de tratamento térmico ( $V \sim t$ ) pelo efeito da alta taxa de cristalização, o



número de *quantum dots* diminui na proporção inversa do tempo do tratamento térmico ( $N \sim 1/t$ ), de modo que a absorção ( $\alpha \sim NV$ ) permanece constante[24]. Portanto a esta temperatura o mecanismo dominante é o de crescimento competitivo ou coalescência.

No espectro de absorção pode-se observar, além da banda de absorção das transições do primeiro estado excitado, a formação de um ombro em comprimentos de onda menores. Estes ombros estão relacionados com as transições dos estados excitados de ordem superior.



**Fig. 3.5.13** Raio médio e dispersão de tamanho dos quantum dots de PbTe na matriz BSZK tratada a 670 °C.

Na tabela 3.5.6 são apresentados os parâmetros que caracterizam o espectro de absorção para este grupo de amostras. A figura 3.5.13 mostra que a evolução do raio médio dos *quantum dot* aumenta linearmente com o tempo de tratamento.

Devido a alta taxa de cristalização à temperatura de 670 °C o estágio de crescimento normal parece ser mais curto do que o menor tempo utilizado neste tratamento.

**Tabela 3.5.6** Parâmetros característicos dos *quantum dots* de PbTe na matriz BSZK com tratamento térmico a 670 °C.

Tempo [min]	E [eV]	W [meV]	$\xi$ [%]	R [Å]
10	0.879	147	6.6	17.7
20	0.592	69	6.5	22.1
30	0.529	58	7.2	24.2

A dispersão para este grupo de amostras varia entre 6.6 % e 7.2 %. Embora obtemos uma dispersão de tamanho pequena relativamente em *quantum dots* grandes, o aumento da densidade óptica é muito lento.

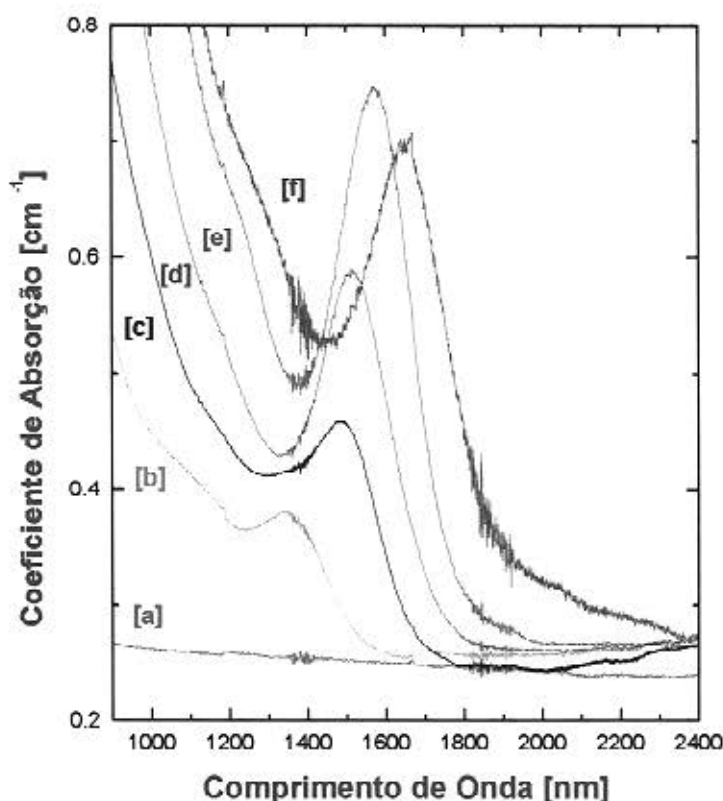
Isto deve-se ao fato que com o aumento no tamanho dos *quantum dots* no estágio da coalescência, a distância entre os diferentes níveis quânticos começa a ser comparável ao tamanho do alargamento da linha e isto faz com que as contribuições das diferentes bandas de absorção sejam encobertas entre elas mesmas.

### III.5.4 Absorção Óptica e Confinamento Quântico na Matriz BSZPN

Os espectros de absorção dos *quantum dots* de *PbTe* na matriz BSZPN foram obtidos de amostras tratadas isotermicamente a 510 °C, 520 °C, 535 °C e 550 °C. O tempo utilizado para o desenvolvimento dos nanocristais nesta matriz varia entre 30 minutos e 43 horas.

A seguir mostramos as características do espectro de absorção obtidos para este grupo de amostras.

#### III.5.4.1. Espectro de Absorção dos QD de PbTe Crescidos com Tratamento Térmico a 510 °C



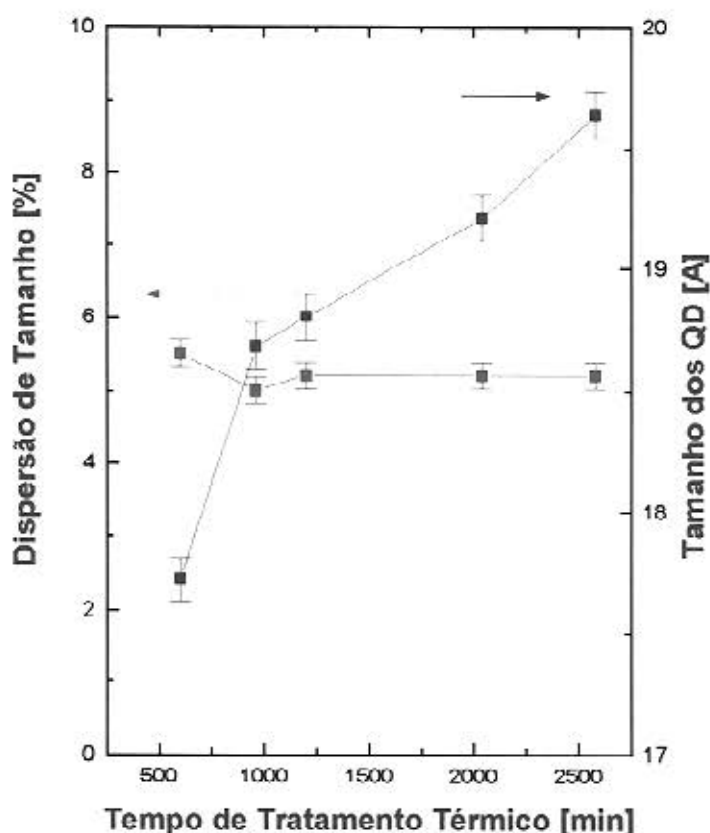
**Fig. 3.5.14** Espectro de absorção dos QD de *PbTe* na matriz BSZPN tratada isotermicamente a 510 °C em (a) as cast (b) 10 hrs (c) 16 hrs (d) 20 hrs (e) 34 hrs (f) 43 hrs.

O tratamento térmico a 510 °C inicialmente proposto para a matriz BSZPN foi escolhido tomando como referência a temperatura de transição vítrea ( $T_g = 503$  °C) e visando obter baixas taxas de nucleação e crescimento de

modo que fosse mais eficiente o controle da dispersão de tamanho. Como no caso da matriz BSZK, a partir do espectro de absorção podemos afirmar que a matriz BSZPN é um bom hospedeiro para os *quantum dots* de *PbTe*.

**Tabela 3.5.7** Parâmetros característicos dos *quantum dots* de *PbTe* na matriz BSZPN com tratamento térmico a 510 °C.

Tempo [min]	E [eV]	W [meV]	$\xi$ [%]	R [Å]
600	0.921	134	5.5	17.7
960	0.834	104	5.0	18.6
1200	0.817	105	5.2	18.8
2040	0.789	98	5.2	19.2
2580	0.751	89	5.2	19.6



**Fig. 3.5.15** Raio médio e dispersão de tamanho dos *quantum dots* de *PbTe* na matriz BSZPN tratada a 510 °C.

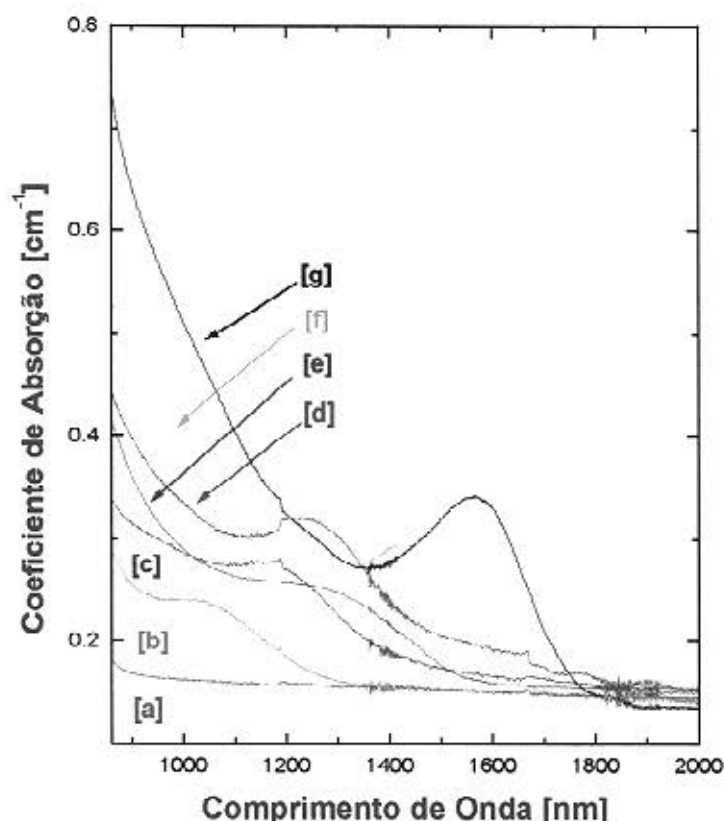
O espectro de absorção para o conjunto de amostras tratadas a 510 °C mostra o efeito de confinamento quântico através do deslocamento da banda de absorção de 1346 nm quando os *quantum dots* de *PbTe* são desenvolvidos durante 600 minutos, para 1650 nm para um crescimento durante 2580 minutos.

O número relativamente grande de *quantum dots* de *PbTe* com estreita distribuição de tamanhos que são desenvolvidos utilizando este tratamento térmico pode ser observado através dos picos bem resolvidos com comprimentos relativamente grandes que caracterizam o espectro de absorção, em particular para as amostras tratadas durante 1200 e 2040 minutos.

Do espectro de absorção pode-se observar também que com tempos de tratamento térmico próximos a 1200 minutos é possível sintonizar a banda do éxciton em 1500 nm. Na tabela 3.6.7 apresenta-se um resumo dos parâmetros característicos para o grupo de amostras tratadas a 510 °C.

A figura 3.5.15 mostra a evolução e a dispersão de tamanho dos *quantum dots* de *PbTe* durante o tratamento a 510 °C. O raio médio dos *quantum dots* aumentou de 17.1 Å para 19.6 Å após 2580 minutos do tratamento térmico. Durante esse período de tempo a dispersão de tamanho mantém-se constante em 5.2 % no intervalo de tempo entre 1200 e 2580 minutos de tratamento.

### III.5.4.2. Espectro de Absorção dos QD de PbTe Crescidos com Tratamento Térmico a 520 °C



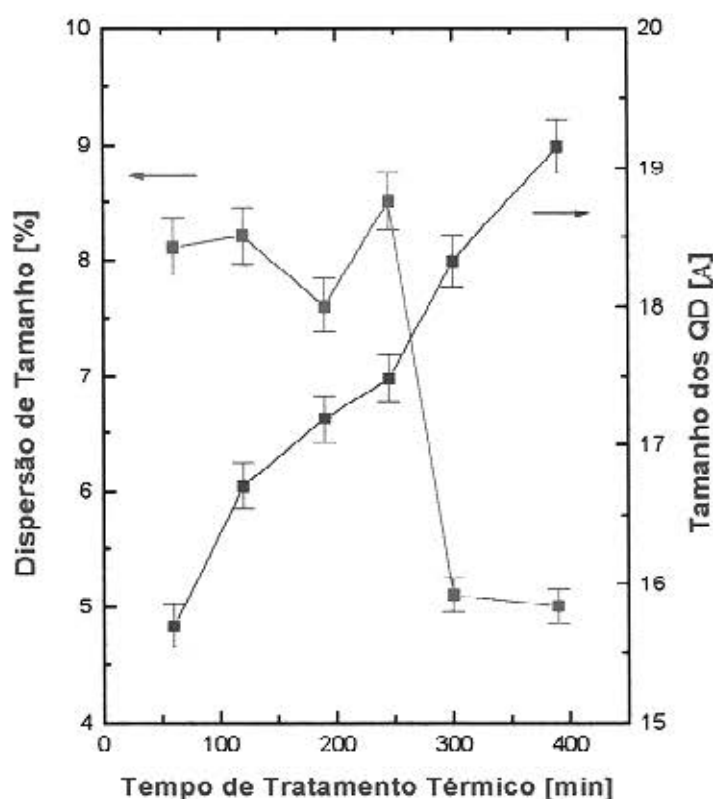
**Fig. 3.5.16** Espectro de absorção dos QD de PbTe na matriz BSZPN tratada isotermicamente a 520 °C em (a) as cast (b) 60 min (c) 120 min (d) 190 min (e) 245 min (f) 300 min (g) 390 min.

A figura 3.5.16 mostra o espectro de absorção das amostras tratadas a 520 °C. O efeito de confinamento quântico é confirmado pelo deslocamento para o infravermelho da banda de absorção quando aumenta o tempo de tratamento térmico.

Neste grupo de amostras a aplicação do tratamento térmico a 520 °C durante períodos de tempo entre 60 e 390 minutos deslocou a banda de absorção de 1016 nm para 1565 nm, respectivamente.

As curvas de absorção das amostras submetidas a tratamento com 60 e 245 minutos de duração apresentam a formação de uma banda bastante larga que desloca-se para o infravermelho e mostra uma relativa resolução quando o tempo do tratamento aumenta para 300 minutos. Provavelmente isto se deve ao

efeito combinado da temperatura e o tempo utilizado em cada tratamento deste grupo de amostras.



**Fig. 3.5.17** Raio médio e dispersão de tamanho dos quantum dots de PbTe na matriz BSZPN tratada a 520 °C.

Nesta faixa de tempo e temperatura, a taxa de formação de regiões de nucleação parece maior do que a taxa de crescimento e portanto as curvas de absorção estariam revelando o fato de que nessas amostras há um aumento do número de núcleos de diferentes tamanhos que no máximo podem atingir o tamanho do raio crítico necessário para um posterior crescimento.

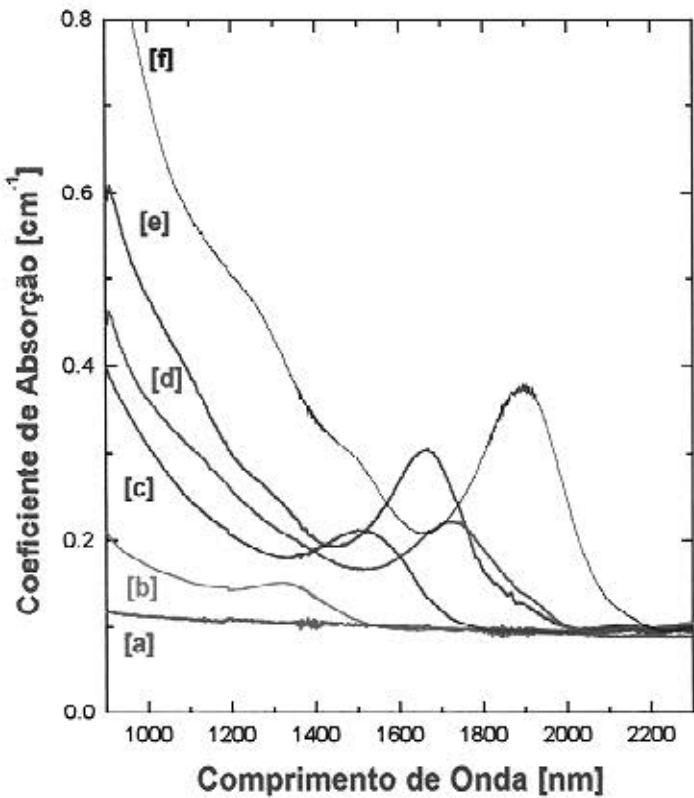
A partir de um tratamento com 300 minutos de duração a 520 °C aparentemente há uma significativa diminuição do grau de supersaturação e só aqueles *quantum dots* que atingiram o tamanho crítico conseguem crescer com uma significativa redução da dispersão de tamanho, como pode ser observado na figura 3.5.17.

Na tabela 3.5.8 resume-se os parâmetros encontrados para este grupo de amostras. O raio médio dos *quantum dots* varia de 15,6 Å para 19,1 Å para tratamentos térmicos entre 60 e 390 minutos com uma dispersão de tamanhos que diminui aproximadamente de 8 % para 5%.

**Tabela 3.5.8** Parâmetros característicos dos quantum dots de PbTe na matriz BSZPN com tratamento térmico a 520 °C.

Tempo [min]	E [eV]	W [meV]	$\xi$ [%]	R [Å]
60	1.220	291	8.1	15.6
120	1.078	248	8.2	16.7
190	1.000	208	7.6	17.1
245	0.984	223	3.4	17.4
300	0.867	110	5.1	18.3
390	0.792	94	5.0	19.1

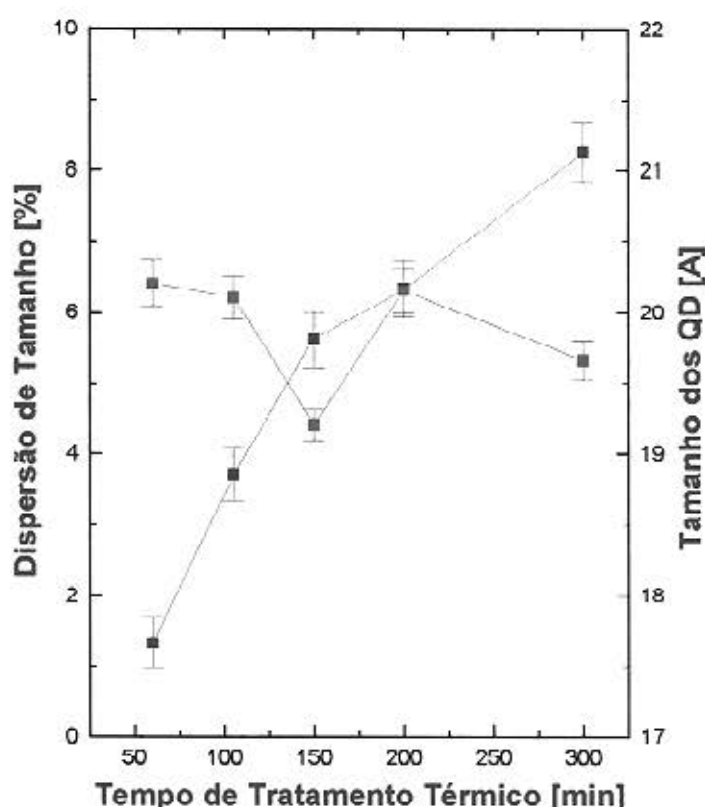
### III.5.4.3. Espectro de Absorção dos QD de PbTe Crescidos com Tratamento Térmico a 535 °C



**Fig. 3.5.18** Espectro de absorção dos QD de PbTe na matriz BSZPN tratada isotermicamente a 535 °C em (a) as cast (b) 60 min (c) 105 min (d) 150 min (e) 200 min (f) 300 min.



O espectro de absorção das amostras tratadas a 535 °C é mostrado na figura 3.5.18. Como nos casos anteriores, as curvas de absorção para este grupo de amostras apresentam as características do confinamento quântico e estreita distribuição de tamanho.



**Fig. 3.5.19** Raio médio e dispersão de tamanho dos quantum dots de PhTe na matriz BSZPN tratada a 535 °C.

A banda de absorção é deslocada desde a posição em 1308 nm até a posição em 1891 nm quando a duração do tratamento térmico varia entre 60 e 300 minutos.

O espectro de absorção é também caracterizado pelo aparecimento de um ombro no lado de maior energia e até um segundo ombro na curva de absorção da amostra tratada durante 300 minutos.

Estes ombros estão relacionados com as transições dos estados excitados de ordem superior.

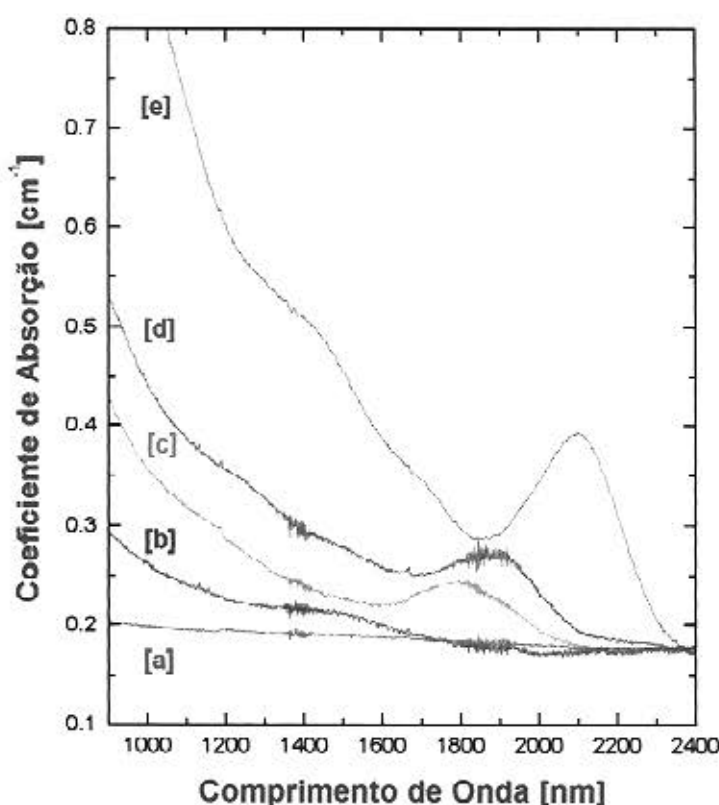
**Tabela 3.5.9** Parâmetros característicos dos *quantum dots* de PbTe na matriz BSZPN com tratamento térmico a 535 °C.

<b>Tempo [min]</b>	<b>E [eV]</b>	<b>W [meV]</b>	<b><math>\xi</math> [%]</b>	<b>R [Å]</b>
60	0.948	159	6.4	17.6
105	0.824	124	6.2	18.8
150	0.747	74	4.4	19.8
200	0.722	100	6.3	20.1
300	0.655	70	5.3	21.1

Na tabela 3.5.9 apresentam-se os parâmetros característicos para este grupo de amostras. A figura 3.5.19 mostra a evolução do raio médio dos *quantum dots* e a dispersão de tamanhos para este grupo de amostras.

Nos tratamentos térmicos entre 60 e 150 minutos o raio médio aumenta de 17.6 Å para 19.8 Å com uma dispersão de tamanho que diminui desde 6.4 % até 4.4 % e depois conforme aumenta o tempo, aumenta o raio dos *quantum dots*.

### III.5.4.4. Espectro de Absorção dos QD de PbTe Crescidos com Tratamento Térmico a 550 °C



**Fig. 3.5.20** Espectro de absorção dos QD de PbTe na matriz BSZPN tratada isotermicamente a 550 °C em (a) as cast (b) 30 min (c) 45 min (d) 60 min (e) 120 min.

O espectro de absorção das amostras tratadas a 550 °C na figura 3.5.20 mostra o efeito de confinamento quântico através do deslocamento da banda de absorção do primeiro estado excitado de 1445 nm para 2098 nm.

Na curva de absorção da amostra tratada durante 120 minutos é possível observar a formação de uma sub-banda relacionada com as transições de ordem superior.

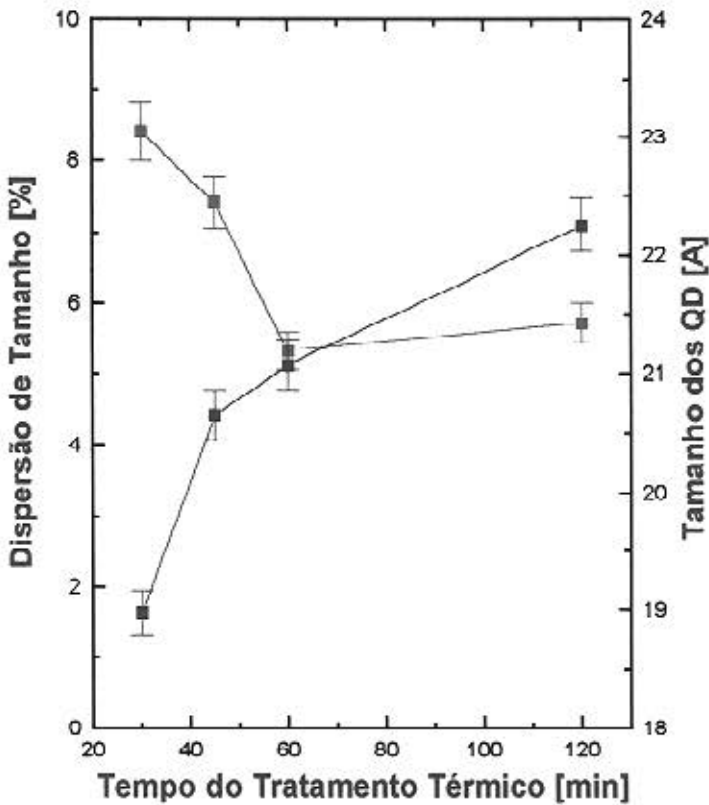
Na tabela 3.5.10 apresenta-se um resumo dos parâmetros característicos obtidos do espectro de absorção para este grupo de amostras.

Na figura 3.5.21 correlaciona-se a dispersão de tamanho e o tamanho dos *quantum dots* de PbTe com o tempo do tratamento térmico a 550 °C para este grupo de amostras.

Após 30 minutos de tratamento, o raio médio dos *quantum dots* é 18.9 Å com uma dispersão de tamanho de 8.4 %, para 60 minutos de tratamento o raio médio aumenta para 21.0 Å com uma dispersão de 5.3 %.

**Tabela 3.5.10** Parâmetros característicos dos *quantum dots* de PbTe na matriz BSZPN com tratamento térmico a 550 °C.

Tempo [min]	E [eV]	W [meV]	$\xi$ [%]	R [Å]
30	0.858	179	8.4	18.9
45	0.693	108	7.4	20.6
60	0.663	71	5.3	21.0
120	0.591	60	5.7	22.2



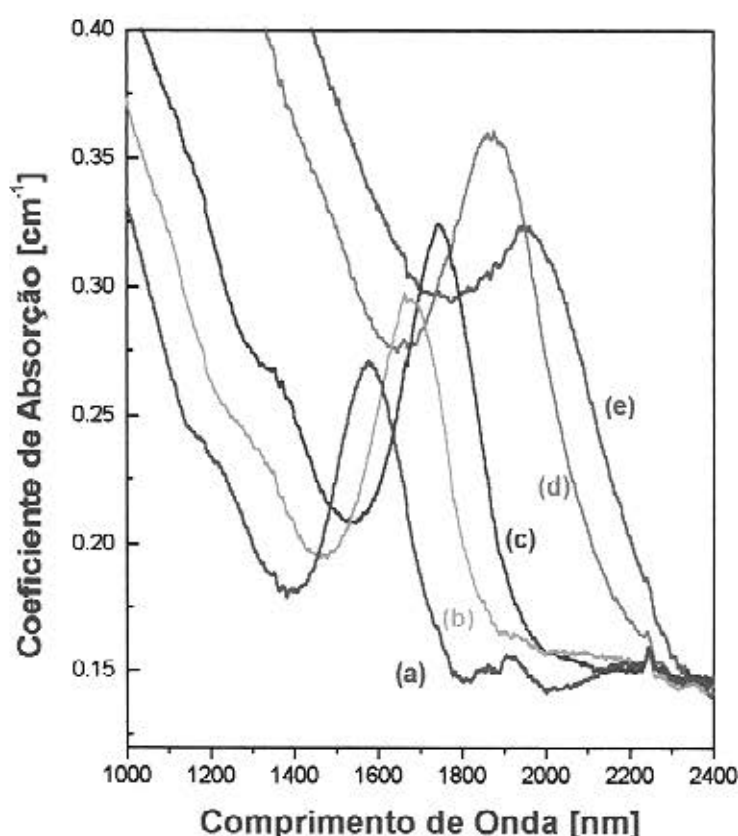
**Fig. 3.5.21** Raio médio e dispersão de tamanho dos *quantun dots* de PbTe na matriz BSZPN tratada a 550 °C.

Os raios médios e a dispersão de tamanhos relativamente grandes que são desenvolvidos em curtos períodos de tratamento térmico neste grupo de

amostras são uma consequência da alta taxa de cristalização que se origina à temperatura de 550 °C na matriz BSZPN.

### III.5.5 Efeito da Atmosfera de fusão no Espectro de Absorção Óptica dos QD de PbTe na Matriz BSZPN

Na figura 3.5.22 mostramos o espectro de absorção dos *quantum dots* crescidos através de tratamentos duplos. Neste caso foi necessário utilizar tratamentos duplos devido a que foram mudadas as condições de fusão, utilizando atmosfera menos redutora.



**Fig. 3.5.22** Espectro de absorção dos QD de PbTe na matriz BSZPN com tratamento duplo: (1) tratamento isotérmico a 510 °C por 20 horas (2) tratamento isotérmico a 550 °C em (a) 120 min (b) 150 min (c) 180 min (d) 240 min (e) 300 min.

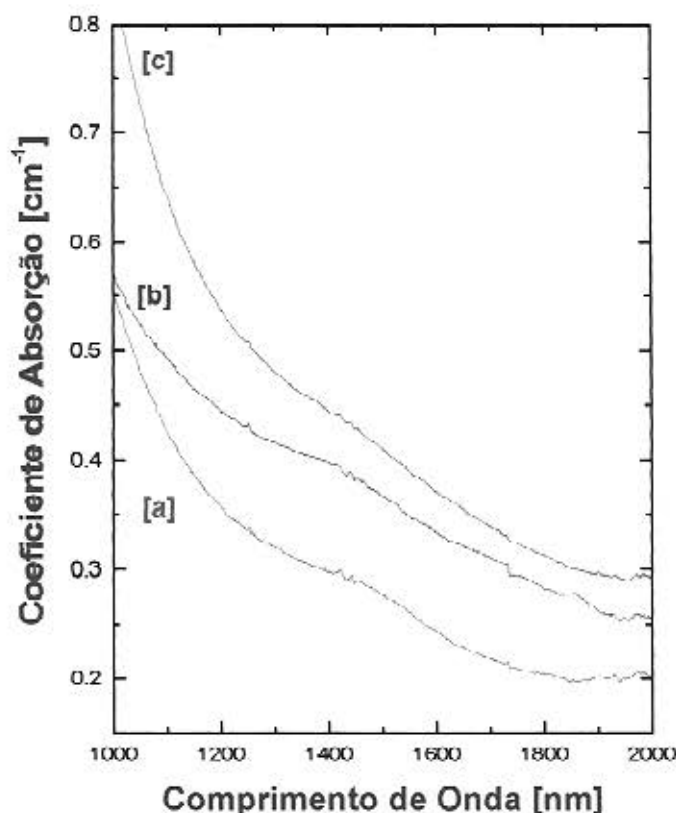
É interessante notar que se este mesmo tratamento aplicado na matriz BSZPN fundida em condições “típicas” o espectro de absorção não mostra a formação de bandas excitônicas, provavelmente porque os *quantum dots* encontram-se em um avançado estado de coalescência.

Por outro lado, o espectro de absorção da matriz fundida em condições menos redutoras e tratada isotermicamente com um tratamento só, também não mostra a formação de bandas excitônicas, neste caso , provavelmente isto se deve a que a energia adicionada ao sistema durante o tratamento térmico foi insuficiente para propiciar o crescimento dos *quantum dots*.

Outro fato interessante que pode deduzir-se a partir do espectro de absorção é relacionado com a posição da banda do éxcitom para cada amostra, aparentemente a fusão em atmosfera menos redutora e crescimentos por tratamentos duplos, possibilita desenvolver *quantum dots* de PbTe com tamanhos acima de 19 Å com estreita distribuição de tamanho.

### III.5.6 Absorção Óptica e Confinamento Quântico na Matriz Fosfato FPZK

Na figura 3.5.23 mostra-se o espectro de absorção dos *quantum dots* de *PbTe* crescidos na matriz fosfato FPZK.



**Fig. 3.5.23** Espectro de absorção dos QD de *PbTe* na matriz Fosfato tratada isotermicamente a 450 °C em (a) 5 min (b) 10 min (c) 35 min.

Neste gráfico pode-se observar os efeitos do confinamento quântico e também da dispersão de tamanho.

A formação de bandas alargadas na faixa de 1400 a 1600 nm revela a grande dispersão de tamanho dos *quantum dots* nesta matriz.

Isto provavelmente deva-se ao grande número de *quantum dots* na matriz o qual exigiria tratamentos térmicos mais complexos para reduzir a dispersão de tamanho e com isso obter uma melhor resolução das bandas excitônicas na matriz fosfato.

### III.6 Estimativas do Coeficiente de Difusão e da Energia de Ativação

A difusão é uma propriedade de transporte de massa relacionada com o deslocamento relativo de íons, átomos ou grupos de átomos. Ela tem um papel importante em muitos processos relevantes para a ciência e tecnologia do vidro. A difusão é vital na precipitação ou cristalização de espécies com composições diferentes da composição do *bulk*.

A decomposição de um vidro em duas fases com diferentes composições químicas é controlada pelo processo de difusão; isto tem sido evidenciado para o caso de nanocristais semicondutores de *PbTe* em uma matriz vítrea borossilicato, através do experimento com SAXS .

Em geral, é muito importante para a ciência e tecnologia do vidro ter uma compreensão do processo de difusão e em particular para nosso caso, a obtenção de valores estimados do coeficiente de difusão e a energia de ativação nos permitirá comparar os efeitos da influência da matriz hospedeira no desenvolvimento dos *quantum dots*.

Devido ao fato que as propriedades que envolvem o transporte de massa dependem fortemente da temperatura, o modo como a difusão ( $D$ ) depende da temperatura é expressa em uma fórmula baseada na equação de Arrhenius[25], isto é:

$$D = D_o \exp [\Delta E_a / RT] \quad (\text{III.6.1})$$

Onde  $\Delta E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante universal dos gases (8,314 J/mol . K),  $T$  é a temperatura termodinâmica. A equação (III.6.1) significa que as partículas devem adquirir de um meio externo uma determinada energia para poder deslocar-se. As partículas que adquirem esta energia estão em estado ativado e a energia é chamada de energia de ativação.

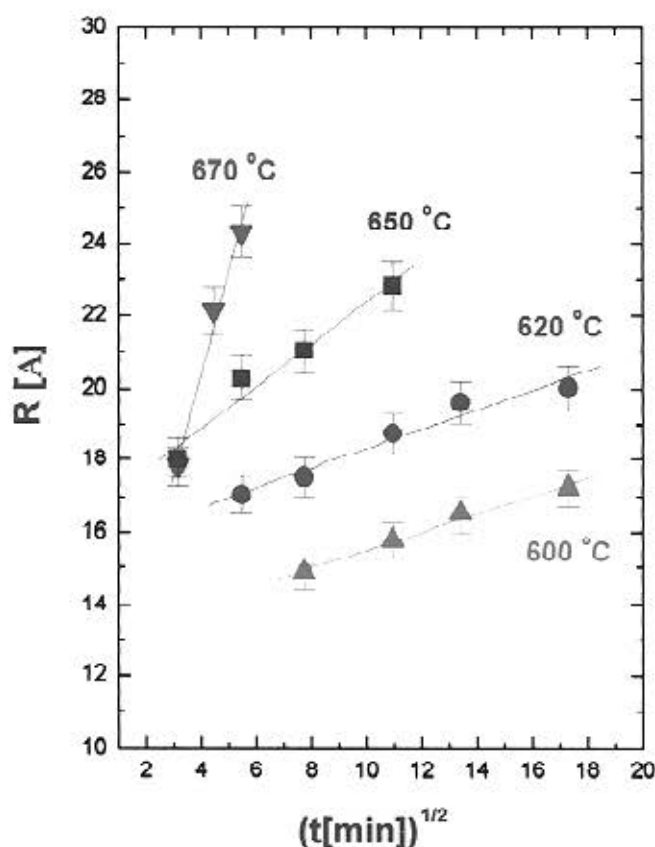
Supondo que os íons *Pb* e *Te* estão espalhados na matriz vítrea e rodeados por uma barreira de energia, então a energia de ativação  $\Delta E_a$  representa a altura dessa barreira atuando contra a rotação mútua de dois íons vizinhos.

Portanto, para induzir mudanças na difusão dos íons do semicondutor deve-se fornecer uma quantidade de energia suficiente para superar a barreira de energia.

O termo  $\exp [-\Delta E_a / RT]$  representa a proporção de íons do semicondutor de *PbTe* cuja energia excede a energia média dos outros íons espalhados pela matriz e conseqüentemente, a proporção de íons que formarão a fase semicondutora ou *quantum dots* dentro da matriz hospedeira.



A energia de ativação independe da temperatura e portanto é apropriada para comparar a extensão na qual uma determinada composição da matriz hospedeira dificulta ou promove a formação da fase semicondutora no vidro, isto é, matrizes vítreas com alta energia de ativação dificultam a precipitação da fase semicondutora enquanto que matrizes vítreas com baixas energias de ativação a facilitam.



**Fig. 3.6.1** Variação do raio médio dos QD de PbTe na matriz BSZK

Levando em conta que no estágio de crescimento normal a taxa de crescimento é dada pela equação[16]

$$g = \frac{dR}{dt} = \frac{D}{R} \quad (\text{III.6.2})$$

então

$$R^2 = Dt + R_o^2 \tag{III.6.3}$$

Onde  $R$  é raio do *quantum dots*,  $t$  é tempo do tratamento térmico e  $R_o$  é raio inicial do *quantum dot*. Considerando que todos os núcleos são formados em  $t = 0$ , então a equação (III.6.3) toma a forma :

$$R = (\sqrt{D})t^{1/2} \tag{III.6.4}$$

e portanto, o coeficiente de difusão pode ser estimado em um gráfico de  $R$  vs  $t^{1/2}$ .

Na figura 3.6.1 mostra-se como varia o raio dos *quantum dots* com o tempo e a temperatura do tratamento na matriz BSZK e na tabela 3.6.1 mostra-se os valores dos coeficientes de difusão encontrados para cada temperatura.

Nesta figura observamos como o tamanho dos nanocristais aumenta à medida que os íons de *Pb* e *Te* espalhados na matriz vão se incorporando aos núcleos por difusão.

Na tabela 3.6.1 se observa que quando aumenta a temperatura do tratamento o coeficiente de difusão aumenta de  $1.01 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$  a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $1.33 \times 10^{-19}$  a  $670 \text{ }^\circ\text{C}$

**Tabela 3.6.1** Valores do coeficiente de Difusão na Matriz BSZK

Temperatura (°C)	Inclinação $D^{1/2}$ (Å / min <sup>1/2</sup> )	Coefic. Difusão ( m <sup>2</sup> / s )
600	0.247	$1.01 \times 10^{-21}$
620	0.272	$1.23 \times 10^{-21}$
650	0.584	$5.69 \times 10^{-21}$
670	2.828	$1.33 \times 10^{-19}$

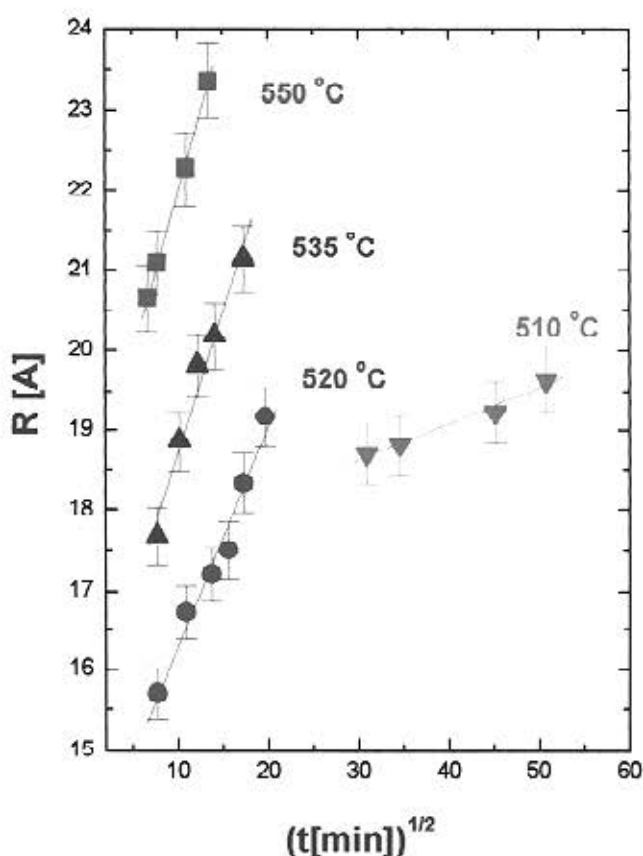
De acordo com a teoria, a temperaturas maiores existe uma maior difusão dos dopantes, o que aumenta a velocidade do crescimento dos *quantum dots* e portanto o aumento de seus raios, o que depende do tempo segundo a relação  $R \sim t^{1/2}$ . Por outro lado o comportamento do coeficiente de difusão deste material revela que as melhores temperaturas para o controle e a dispersão de tamanho dos *quantum dots* deve ser escolhida abaixo de  $670 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Na figura 3.6.2 mostra-se a evolução de tamanho dos *quantum dots* na matriz BSZPN com o tempo e a temperatura. A curva a  $510 \text{ }^\circ\text{C}$  mostra uma

inclinação relativamente menor e comparativamente uma evolução muito lenta do raio dos *quantum dots*. Isto acontece porque nesta temperatura a taxa de nucleação pode ser considerada maior do que a taxa de crescimento.

O espectro de absorção desta série de amostras na figura 3.5.14, mostra que nestas circunstâncias é possível obter nanocristais com uma estreita distribuição de tamanho.

No estágio de nucleação, enquanto a concentração da fase semicondutora na matriz e a taxa de nucleação diminuem, o tamanho do núcleo crítico aumenta. Na tabela 3.6.3 apresenta-se os valores do coeficiente de difusão estimados na matriz BSZPN; nesta matriz o coeficiente de difusão varia de  $3.5 \times 10^{-23} \text{ m}^2/\text{s}$  a  $510^\circ\text{C}$  para  $2.63 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$  a  $550^\circ\text{C}$



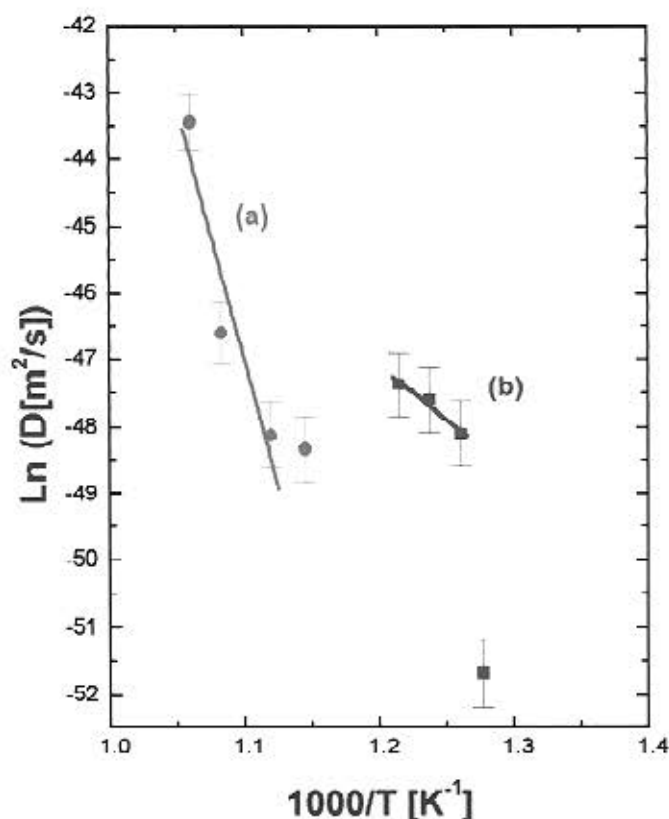
**Fig. 3.6.2** Variação do raio médio dos QD de PbTe na matriz BSZPN

Por outro lado, correlacionando em um gráfico de Arrhenius os valores do coeficiente de difusão com o inverso da temperatura, podemos determinar a energia de ativação para este processo.

**Tabela 3.6.2** Valores do coeficiente de Difusão na Matriz BSZPN

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Inclinação $D^{1/2}$ ( $\text{\AA} / \text{min}^{1/2}$ )	Coefic. Difusão ( $\text{m}^2 / \text{s}$ )
510	0.046	$3.50 \times 10^{-23}$
520	0.275	$1.26 \times 10^{-21}$
535	0.355	$2.10 \times 10^{-21}$
550	0.397	$2.63 \times 10^{-21}$

Na figura 3.6.3 mostra-se o gráfico de  $\ln D$  vs  $1/T$  onde observamos que ajustando os dados à relação linear esperada encontramos que a energia de ativação dos *quantum dots* de *PbTe* envolvida no processo todo é de 474 kJ/mol na matriz BSZK e 133 KJ/mol para a matriz BSZPN.



**Fig 3.6.3** Gráfico de Arrhenius para QD de *PbTe* (a) na matriz BSZK (b) na matriz BSZPN

Esta diferença tem mostrado a dependência dos processos de nucleação e crescimento e da energia de ativação com a composição de matriz vítrea hospedeira.

A energia de ativação na matriz BSZPN é menor devido ao fato que a alta polarizabilidade ( $3.1 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ ) dos grandes cations de  $Pb^{2+}$  e a presença dos pequenos íons de  $Na^+$  na estrutura vítrea produz intensos campos elétricos que facilitam o processo de difusão[26].

Na figura 3.6.3 observamos também um complexo comportamento do coeficiente de difusão com relação à temperatura na matriz BSZPN. Claramente pode-se distinguir a presença de duas inclinações e portanto a variação da energia de ativação durante o processo todo.

Acreditamos que isto se deve ao fato que no primeiro estágio a principal mudança está relacionada com o aumento do número de núcleos de  $PbTe$ , consequentemente a alta polarizabilidade dos núcleos de  $PbTe$  ( $12.7 \times 10^{-24}$ )[26] produz um aumento progressivo da polarizabilidade na estrutura do vidro facilitando progressivamente a difusão dos íons  $Pb^{2+}$  e  $Te^{2-}$ .

No estágio de crescimento o número de nanocristais não muda e a influência da polarizabilidade mantém-se essencialmente constante.

### III.7 Referências

- [1] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler and R. Kasowski; *J. Chem. Phys.*; 87(1987)7315.
- [2] R.W. Cahn, P. Haasem and E. J. Kramer; *Material Science and Technology, A Comprehensive Treatment; Characterization of Materials Part II., Vol. 2B*; Edited by VCH, 1994.
- [3] Michael E. Brown; *Introduction to Analysis Techniques and Applications*; Chapman and Hall, 1988.
- [4] T. Daniels; *Thermal Analysis*; John Wiley and Sons, 1973.
- [5] Zdenek Strnad; *Liquid Phase Separation, Nucleation and Crystallization in Glass, Glass Science and Technology*; Elsevier, 1986.
- [6] M.Oucheto, B. Elouadi and S. Parke; *Phys and Chem. Glasses*; 32(1991)22
- [7] Boris K. vainshtein; *Modern Crystallography I, Symmetry of Crystal, Methods of Strutural Crystallography*; Springer-Verlag, 1981.
- [8] D. R. Uhlmann and N. J. Kreidel; *Glass Science and Technology, Advances in Strutural Analysis, Vol 4B*, Academic Press, 1990.
- [9] Ludwing Reimer; *Transmission Electron Microscopy, Physics of Image formation and Microanalysis*; 2<sup>da</sup> Ed., Springer-Verlag.
- [10] R.W. Cahn, P. Haasem and E. J. Kramer; *Material Science and Technology, A Comprehensive Treatment, Characterization of Materials Part I., Vol. 2A*; Edited by VCH, 1994.
- [11] A. Guinier and G. Fournet; *Small Angle Scattering of X-Ray*; J. Wiley, 1955.
- [12] G. F. Neilson; *J. Appl. Cryst.*; 6(1973)386.
- [13] A. F. Craievich, O. L. Alves and L. C. Barbosa; *J. Appl. Cryst.*; 30(1997)602.
- [14] Al. L. Efros and A. L. Efros; *Sov. Phys. Sem.*; 16(1982)772.
- [15] L. M. Ramaniah and S. V. Nair; *Physica B*; 212(1995)245.
- [16] L. Liu and S. Risbud; *J. Appl. Phys.*; 68(1990)28.
- [17] V. C. Reynoso, A. M. de Paula, R. F. Cuevas, J. A. Madeiros Neto, O. L. Alves, C. L. Cesar and L. C. Barbosa; *Elect. Lett.*; 31(1995)1013.
- [18] J. L. Machol, F. W. Wise, R. C. Patel and D. B. Tanner; *Phys. Rev. B*; 48(1993)2819. S. Schmitt-Rink, D. A. B. Miller and D. S. Chemla; *Phys. Rev. B*; 35(1987)8113.
- [19] H. Miyoshi, M. Yamachika and H. Yoneyama; *J. Chem. Soc. Faraday Trans*; 86(1990)815.
- [20] Y. Wang and N. Herron; *Phys. Rev. B*; 42(1990)7253.
- [21] A. D. Yoffe; *Adv. Phys.*; 42(1993)173.
- [22] R. S. Kane, R. E. Cohen and R. Silbey; *J. Phys. Chem.*; 100(1996)7298.

- [23] W. Wu, J. N. Schulman, T. Y. Hsu and V. Efron; *Appl. Phys. Lett.*; 51(1987)7.
- [24] S. A. Gurevich, A. I. Ekimov, I. A. Kudryavtsev, O. G. Lyublinskaya, A. V. Osinsku, A. S. Usikov and N. N. Faleev; *Semic.*; 28(1994)486.
- [25] Milos B. Volf; *Mathematical Approach to Glass, Glass Science and Technology 9*; Elsevier, 1988.
- [26] Hermann Salmang, *Fundamentos Físicos-Químicos de la Fabricación del Vidrio*; Ed. Aguilar, Madrid – 1962.

# Capítulo IV

## Conclusões

Neste capítulo apresentaremos as conclusões elaboradas a partir do trabalho desenvolvido na preparação de matrizes vítreas dopadas com *quantum dots* de *PbTe* e a aplicação das diversas técnicas de caracterização utilizadas para estudar as propriedades destes materiais.

### IV.1 Preparação das Matrizes Vítreas

Em matrizes borossilicato com baixo grau de acidez, é possível a dopagem com o semicondutor de *PbTe* até 2 %. Concentrações maiores do que este valor, não garantem um controle adequado dos tamanhos dos *quantum dots*. Aparentemente a utilização de atmosferas extremadamente redutoras durante a fusão destas matrizes influi no grau de acidez da matriz fazendo com que diminuía a solubilidade do *Te*.

As matrizes à base de telúrio e de fosfato foram estudadas no intuito de aumentar a concentração dos dopantes e com isso aumentar as propriedades não lineares do vidro dopado.

Em matrizes à base de telúrio a aplicação de atmosfera redutora durante a fusão, atua diretamente sobre o *Te*, produzindo um alto grau de redução neste elemento impedindo que forme parte da matriz. Este tipo de matrizes parece inapropriadas para a dopagem com *PbTe*.

Na matriz fosfato foi possível a dopagem até com 5% wt dos ions semicondutores, mas provavelmente devem ser aplicados tratamentos térmicos mais complexos para o melhor desenvolvimento dos nanocristais de *PbTe* com estreita distribuição de tamanho nesta matriz.

### IV.2 Análise Térmica

A análise térmica tem sido fundamental para estabelecer a faixa de temperaturas dos tratamentos térmicos mais apropriados para o desenvolvimento dos *quantum dots* de *PbTe*.

A análise térmica diferencial (DTA) mostrou que as matrizes borossilicato apresenta uma alta estabilidade vítrea. No caso, esta propriedade é de muita importância para o puxamento de fibras ópticas.

Os tratamentos aplicados nas matrizes borossilicato permitiram desenvolver nanoestruturas semicondutoras, principalmente nos estágios de nucleação e crescimento normal.



### IV.3 Microscopia Eletrônica

A microscopia eletrônica serviu para identificar os elementos presentes na composição das matrizes estudadas neste trabalho.

Embora os resultados deste experimento tenham sido usados de modo qualitativo, tem sido indispensáveis para constatar a presença dos íons semicondutores nas matrizes *as cast* e para verificar a presença e a forma dos *quantum dots* de *PbTe* na matriz BSZK quando submetida a tratamento térmico.

### IV.4 Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo

A utilização desta técnica permitiu estabelecer a forma quase esférica dos *quantum dots* de *PbTe* nas matrizes borosilicato, a dispersão de tamanho dos nanocristais e o mecanismo que governa o processo de desenvolvimento das nanoestruturas semicondutoras.

A presença de picos satélites no gráfico da intensidade de espalhamento com o vetor de espalhamento tem sido uma evidência a mais para afirmar a existência de partículas esferoidais com estreita distribuição de tamanho.

Ajustando a curva de espalhamento a uma função de distribuição gaussiana aplicada a um conjunto de esferas, se estimou a dispersão de tamanho em aproximadamente 8 %.

As medidas do raio dos nanocristais usando a técnica SAXS mostraram uma diferença de quase o dobro das medidas obtidas a partir da aproximação da massa efetiva. Este resultado tem sido o indicador do colapso deste modelo quando aplicado a *quantum dots* de *PbTe*.

Por outro lado, os experimentos de SAXS estabeleceram que o mecanismo de difusão controlada governa os processos de nucleação e crescimento dos *quantum dots* na matriz borosilicato.

As medidas do raio dos *quantum dots* através desta técnica serviram de base para estabelecer uma curva padrão para estimar o tamanho dos *quantum dots* de *PbTe*.

### IV.5 Espectroscopia de Absorção

Os espectros de absorção óptica dos *quantum dots* de *PbTe* nas matrizes borosilicatos mostraram os efeitos do confinamento quântico através do deslocamento da borda de absorção e a formação de picos bem resolvidos, indicando a estreita distribuição de tamanho dos nanocristais nestas matrizes.

O comportamento linear observado quando se relaciona a energia do éxciton com o inverso do diâmetro dos *quantum dots* de *PbTe* coloca em evidência a não parabolicidade das bandas na estrutura destes *quantum dots*.

As medidas de absorção revelaram que nas amostras preparadas neste estudo, a distribuição de tamanho dos *quantum dots* foi de até 8 %, concordando com os resultados obtidos por SAXS.

Combinando as medidas do máximo da energia da banda do éxciton com as medidas do raio dos *quantum dots* obtidos pela técnica SAXS e levando em conta o modelo hiperbólico de Wang, foi possível construir uma curva padrão para estimar o tamanho dos *quantum dots* de *PbTe* nas matrizes borossilicato estudadas neste trabalho.

Embora este modelo tenha descrito razoavelmente as energias do éxciton observadas nas amostras estudadas, não é válido para explicar a física do confinamento quântico para o *PbTe* devido a que não leva em conta a anisotropia de massa que é característica neste semiconductor.

De fato, é necessário desenvolver um modelo teórico, até hoje inexistente, para interpretar os efeitos do confinamento quântico nestes materiais.

Neste sentido é muito relevante o crescimento de *quantum dots* com estreita distribuição de tamanho porque isto permite uma melhor identificação das energias de transição excitônicas e com isso um meio para comparar as previsões do modelo a desenvolver.

O valor estimado para a energia de ativação da matriz BSZK foi de 474 kJ/mol e de 133 kJ/mol para a matriz BSZPN.

Este resultado mostra a influência da matriz na formação dos *quantum dots*; isto é, pelo fato da energia de ativação estar relacionada com uma barreira de energia que dificulta a formação dos nanocristais.

Em matrizes com menor energia de ativação se facilita a difusão dos íons semicondutores, ainda a temperaturas relativamente baixas com longos tempo de tratamento térmico, o que permite um melhor controle da dispersão de tamanho durante o processo de desenvolvimento dos *quantum dots*.

No espectro de absorção da matriz fosfato nota-se que embora apresente os efeitos de confinamento quântico não foi possível controlar a distribuição de tamanho dos *quantum dots* quando a concentração do dopante foi de 5% wt. Isto provavelmente devido ao alto grau de dispersão dos nanocristais introduzida pela alta concentração do dopante.

## IV.6 Sugestões Para Próximos Estudos

Medidas de Luminescência e do de tempo de relaxação seriam muito úteis para compreender melhor a física dos *quantum dots* de  $PbTe$ , além das propriedades ópticas não lineares na região de 1300 e 1500 nm.

Um dos desafios que surgiram a partir deste trabalho consistiu na pesquisa de novas matrizes que permitam a dopagem com alta concentração de dopante semiconductor. As matrizes fosfato parecem apropriadas para este propósito, porem precisa-se pesquisar no processo de preparação e fabricação, nos limites de solubilidade do dopante semiconductor nestas matrizes e nos tratamentos térmicos adequados para o crescimento de *quantum dots* com estreita distribuição de tamanho.

No decorrer deste estudo tentamos a fabricação de ligas ternárias do tipo  $PbTe_xSe_{1-x}$ , embora nossos resultados não foram dos mais sucedidos, mostraram que é possível fabricar *quantum dots* deste tipo.

Por outro lado, a baixa viscosidade observada na matriz BSZPN permitiria obter uma fibra óptica usando o método de sucção em um capilar de sílica com as dimensões apropriadas para este fim. Portanto, a fabricação de um dispositivo deste tipo possibilitaria ampliar os estudos sobre as potencialidades deste material.

Finalmente, a literatura tem reportado as vantagens em relação às propriedades ópticas não lineares quando os *quantum dots* são recobertos com uma camada metálica (Ag, Au, etc.), neste sentido, acreditamos que um esforço neste propósito com *quantum dots* de  $PbTe$  seria de grande interesse e utilidade para aumentar os valores das propriedades ópticas não lineares.